

Untersuchung und Optimierung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen und Bandsupraleitern

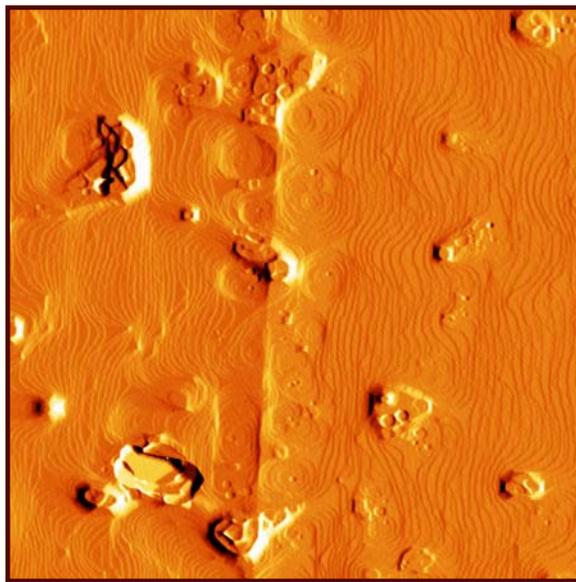
Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Augsburg

Lehrstuhl für Experimentalphysik VI



vorgelegt von

Dipl.-Phys. Rainer Robert Martin Held

Augsburg

Dezember 2009

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Januar 2010

Erstgutachter: Prof. Dr. Jochen Mannhart (Universität Augsburg)

Zweitgutachter: Prof. Dr. Achim Wixforth (Universität Augsburg)

Titelbild: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenze, die mittels Laserablation auf einem Bikristallsubstrat hergestellt wurde (6° -[010]-Kippkorngrenze, Taltyp, Kantenlänge $2\ \mu\text{m}$).

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung und Aufgabenstellung | 1 |
| 2 | Hochtemperatursupraleiter | 7 |
| 2.1 | Der supraleitende Zustand | 7 |
| 2.2 | Der Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ | 11 |
| 2.3 | Der Josephson-Effekt | 17 |
| 3 | Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ | 23 |
| 3.1 | Klassifikation | 24 |
| 3.2 | Mikrostruktur | 24 |
| 3.3 | Untersuchungsmethoden | 28 |
| 3.4 | Das Korngrenzenproblem der Hochtemperatursupraleiter | 29 |
| 3.5 | Ursachen des Korngrenzenproblems | 38 |
| 3.6 | Erhöhung der kritischen Stromdichte durch Dotieren | 40 |
| 4 | Bandsupraleiter | 43 |
| 4.1 | Erste Generation von Hoch- T_c -Drähten: Powder-in-tube-Supraleiter | 43 |
| 4.2 | Zweite Generation von Hoch- T_c -Drähten: Bandsupraleiter | 44 |
| 4.3 | Chemische Herstellungsverfahren | 46 |
| 4.4 | Stand der Technik und Optimierungsansätze | 48 |
| 5 | Experimentelle Techniken | 55 |
| 5.1 | Substratpräparation | 55 |
| 5.2 | Probenherstellung mittels gepulster Laserablation | 57 |
| 5.3 | Probenstrukturierung | 64 |
| 5.4 | Transportmessungen | 65 |
| 5.5 | Induktive Messungen | 69 |
| 6 | Untersuchung von Bikristallkorngrenzen | 73 |
| 6.1 | Probencharakterisierung | 73 |
| 6.2 | Qualität der Korngrenzen | 77 |
| 6.3 | Kritische Stromdichten als Funktionen der Korngrenzenwinkel | 80 |
| 6.4 | Kritische Stromdichten in externen Magnetfeldern | 85 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 6.5 | Winkelabhängigkeit der kritischen Stromdichten in externen Magnetfeldern | 89 |
| 6.6 | Mikrostrukturanalyse | 92 |
| 6.7 | Suche nach neuen Dotanden zur Korngrenzenoptimierung | 94 |
| 6.8 | Zusammenfassung | 95 |
| 7 | Industriekooperation mit Nexans | 99 |
| 7.1 | Metallorganisch deponierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme und -Korngrenzen | 99 |
| 7.2 | Metallorganisch deponierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bandsupraleiter | 102 |
| 7.3 | Pufferschichtsysteme von RABiTS-Bändern | 103 |
| 7.4 | Selektive Calcium-Dotierung metallorganisch deponierter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten | 105 |
| 7.5 | Zusammenfassung | 108 |
| 8 | Perspektiven der Bandsupraleiterentwicklung | 111 |
| A | Ergänzende STEM-Aufnahmen | 115 |
| B | Literaturvergleich der gemessenen kritischen Stromdichten | 121 |
| C | Publikationsliste | 125 |
| | Bibliographie | 148 |
| | Lebenslauf | 149 |
| | Danksagung | 151 |

„Träumen Sie in Farbe?“

Györgi Ligeti

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der hohe Lebensstandard in den Industrieländern basiert zu einem wesentlichen Teil auf der zuverlässigen Verfügbarkeit elektrischer Energie. Die wachsende Nachfrage nach elektrischer Energie stellt allerdings hohe Ansprüche an die teilweise veralteten Versorgungsnetze. Außerdem führt die Stromgewinnung zu einer erheblichen Umweltbelastung. Der Einsatz neuartiger supraleitender Technologie birgt ein großes Potential für die Sicherstellung der zukünftigen Versorgung mit elektrischer Energie und die Reduktion der Umweltbelastung. Die in der vorliegenden Dissertation präsentierten Forschungsergebnisse könnten einen Beitrag leisten, dieser Technologie zum wirtschaftlichen Durchbruch zu verhelfen.

Elektrische Energie ist eine in Bezug auf Einsatzflexibilität und Einfachheit der Übertragung unübertroffene Energieform. Die flächendeckende Versorgung mit elektrischer Energie erfordert ein weit verzweigtes Stromnetz, das mittlerweile eines der komplexesten zusammenhängenden Gebilde darstellt, die je von Menschenhand erschaffen wurden. Die Verlässlichkeit dieses für die moderne Industriegesellschaft essentiellen Netzwerkes wird durch den rapide ansteigenden Bedarf an elektrischer Energie beeinträchtigt. Überlastungen des Stromnetzes führen schon heute zu Spannungsschwankungen oder Spannungseinbrüchen, die elektronische Geräte beschädigen, Produktionsausfälle bewirken und sogar Totalausfälle des Stromnetzes zur Folge haben können.

So fiel z. B. 2003 für drei Tage in den USA der Strom für über 50 Millionen Menschen aus. Der dadurch entstandene wirtschaftliche Schaden betrug ca. sechs Milliarden Dollar [1, 2]. Im November 2006 kam es in Europa zu einem Stromausfall, bei dem über 15 Millionen Menschen betroffen waren [3].

Der globale Bedarf an elektrischer Energie wird zwischen 2006 und 2030 um vermutlich 77%, von 18,0 Billionen Kilowattstunden auf 31,8 Billionen Kilowattstunden, ansteigen [4]. Damit wächst der Bedarf an elektrischer Energie schneller als der Bedarf an jeder anderen Endenergieform [4]. Ohne einen massiven Ausbau des Stromnetzes werden deshalb die Versorgungslücken in den nächsten Jahren noch deutlich zunehmen.

Ein weiteres Problem, das sich aus dem extremen Wachstum des Energiebedarfs ergibt, ist die durch Energieerzeugung und Verteilung entstehende Umweltverschmutzung. So führt z. B. der Einsatz von Drähten aus Kupfer und Aluminium aufgrund ihres elektrischen Widerstands zu hohen Energieverlusten in Stromnetzen, Elektromotoren, Generatoren und Transformatoren. Diese in den Lebensadern unserer High-Tech-Gesellschaft auftretenden

Energieverluste verursachen enorme Kosten und tragen durch die Erhöhung des CO₂-Ausstoßes und der Emission zahlreicher anderer umweltschädlicher Stoffe erheblich zur Umweltbelastung bei.

Interessanterweise hat sich die zur Verteilung der elektrischen Energie verwendete Technik, aufgrund politischer und wirtschaftlicher Überlegungen, in den letzten 50 Jahren nicht grundlegend verändert. Deshalb sind die in diesem Zeitraum erreichten Verbesserungen der Energieeffizienz nur geringfügig. Auch stößt die Erhöhung des Wirkungsgrads konventioneller Motoren und Generatoren an technische Grenzen. Um eine deutliche Effizienzsteigerung in diesen Bereichen zu ermöglichen sind neue Strukturen oder Technologien notwendig. Eine herausragende Stellung nehmen dabei die Supraleiter ein.

Supraleiter besitzen gegenüber konventionellen Leitern entscheidende Vorteile. Sie können z. B., zumindest prinzipiell, Strom völlig verlustfrei leiten. Auch ist es mit der Hilfe von Supraleitern möglich, wesentlich größere Stromdichten als mit konventioneller Technik zu realisieren. Auf Supraleitern basierende Geräte weisen deshalb häufig wesentlich höhere Wirkungsgrade als ihre konventionellen Pendanten auf, bieten eine überlegene Leistungsfähigkeit und eröffnen völlig neue technische Möglichkeiten. Beispiele für bereits realisierte und erprobte Anwendungen sind Generatoren, Transformatoren, Hochstromkabel, Motoren, Induktionsheizer, Überstrombegrenzer und Magnete.

In typischen Hochstromanwendungen ermöglichen z. B. supraleitende Generatoren eine Halbierung der Verlustleistung [5, 6]. Eine Verlustreduktion um 1 kWh entspricht dabei, aufgrund der geringen Wirkungsgrade bei der Stromerzeugung, durchschnittlich einer Einsparung von ≈ 3 kWh an Primärenergie. Supraleitende Transformatoren und Generatoren sind außerdem toleranter gegenüber Spannungsschwankungen, Frequenzinstabilitäten und Blindleistungsvariationen. Supraleitende Transformatoren sind im Vergleich zu konventionellen Transformatoren etwa halb so groß, halb so schwer und benötigen kein umweltschädliches und feuergefährliches Isolieröl.

Supraleitende Kabel besitzen trotz der notwendigen Kühlung, die als Teil der Verlustleistung betrachtet werden muss, typischerweise eine nur halb so große Verlustleistung wie ihre konventionellen Pendanten. Außerdem tragen sie bei gleichem Querschnitt bis zu fünf mal so viel Strom. Durch Austausch der alten Kabel kann demzufolge die Übertragungskapazität deutlich gesteigert werden, ohne dass teure Tiefbauarbeiten durchgeführt werden müssen. Dieser Vorteil erhält besonders viel Gewicht in Ballungsgebieten, da diese Zentren den größten Zuwachs beim Energiebedarf haben und dort häufig schon jetzt die Kapazitäten der alten Erdkabel ausgeschöpft sind.

Im Gegensatz zu Standard-Überstrombegrenzern haben supraleitende Überstrombegrenzer intrinsisch die Eigenschaft, ihren Widerstand als Reaktion auf Überströme blitzschnell zu erhöhen. Durch diesen Effekt werden die Ströme automatisch begrenzt und das Stromnetz vor Schaden bewahrt. Nach Ende der Überlastung schalten supraleitende Überstrom-

begrenzer innerhalb von Millisekunden in den Ausgangszustand zurück und stehen für den nächsten Einsatz bereit. Die konventionelle Überstrombegrenzung verwendet häufig Sprengsicherungen, die im Begrenzungsfall zerstört werden, wodurch Wartungskosten entstehen und kostbare Zeit verloren geht.

Auf Hochtemperatursupraleitern basierende Induktionsheizer besitzen bei gut leitenden Werkstücken einen Wirkungsgrad von über 80%, während die Kupferspulen konventioneller Induktionsheizer höchstens die Hälfte der zugeführten Energie in das Werkstück eintragen. Bei der Erhitzung einer Tonne Aluminium können damit etwa 100 kWh Energie eingespart werden. Berücksichtigt man, dass allein in Europa jedes Jahr 2,6 Millionen Tonnen Aluminium verarbeitet werden, so zeigt sich das gewaltige Potential dieser Anwendung, die 2008 mit dem internationalen Technologiepreis der Hannover Messe (Hermes Award) und 2009 mit dem Deutschen Umweltpreis der DBU ausgezeichnet wurde [7, 8].

Supraleiter ermöglichen demzufolge die Konstruktion technischer Geräte mit überragender Leistungsfähigkeit. Ihr Einsatz kann einen wichtigen Beitrag dazu leisten, den stark wachsenden Bedarf an elektrischer Energie bereitzustellen, die Energieeffizienz zu erhöhen und die Zuverlässigkeit des Stromnetzes zu steigern. In der Europäischen Union beträgt das Energieeinsparpotential, das durch Einsatz der supraleitenden Technik genutzt werden könnte, allein im Bereich Erzeugung und Verteilung elektrischer Energie etwa 31 Milliarden Kilowattstunden pro Jahr [9]. Einsparungsmöglichkeiten in vergleichbarem Umfang werden bei industriellen Anwendungen erwartet.

Die entscheidenden Vorteile der Supraleiter gegenüber konventionellen Leitern können bisher allerdings nur bei tiefen Temperaturen genutzt werden. Die Betriebstemperatur muss dabei deutlich unter die so genannte kritische Temperatur T_c des verwendeten Stoffes abgesenkt werden. Bis zum Jahr 1986 war Nb_3Ge mit 23,3 K der Rekordhalter hinsichtlich der höchsten bekannten kritischen Temperatur [10]. Im Jahr 1986 wurde durch die Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung in einer neuen Materialklasse, den Kupraten, durch J. G. Bednorz und K. A. Müller [11, 12] eine Serie von phantastischen Entdeckungen ausgelöst. Es zeigte sich, dass einige Materialien den elektrischen Strom schon bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K) völlig verlustfrei leiten können. Da flüssiger Stickstoff kostengünstig großtechnisch verfügbar ist, schien der Durchbruch zu einer weiten Verbreitung der Supraleiter geschafft. J. G. Bednorz und K. A. Müller erhielten für ihre Entdeckung bereits 1987 den Nobelpreis.

Der frühe Optimismus wich allerdings bald der Erkenntnis, dass noch viel Forschung nötig ist, um die materialspezifischen Eigenheiten der Kuprate zu verstehen. Denn die Kupratsupraleiter sind spröde Keramiken, aus denen sich nur schwer lange, flexible Leiter herstellen lassen. Außerdem erfordern hohe Stromdichten eine sehr gute Kristallinität der Hochtemperatursupraleiter, und Magnetfelder führen zu einer starken Reduktion der Stromtragfähigkeit dieser Materialien.

Durch die Entwicklung der so genannten Bandleitertechnik ist es heute trotz dieser Schwierigkeiten technologisch möglich, leistungsfähige kilometerlange Hochtemperatursupraleiter zu fertigen. In einigen Anwendungen befinden sich sogar bereits supraleitende Drähte der zweiten Generation, die so genannten Bandsupraleiter (coated conductors). Ein beeindruckender Beleg für die Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit der Bandsupraleiter ist ein am 22. April 2008 in Betrieb genommenes und seitdem störungsfrei betriebenes 30 m langes Teilstück des LIPA-Kabels in New York, das bei einer Arbeitsspannung von 138 kV eine Leistung von bis zu 574 MW transportieren kann [13–15].

Obwohl supraleitende Technik überlegene Leistung und Effizienz besitzt und ihre Zuverlässigkeit in zahlreichen Testprojekten bewiesen wurde, ist es ihr noch nicht gelungen, in den zivilen Massenmarkt einzudringen. Ursache hierfür sind neben politischen und technischen Vorbehalten vor allem die derzeit noch hohen Herstellungskosten von Bandsupraleitern. Die Hochtemperatursupraleiter werden sich nur durchsetzen können, wenn eine deutliche Reduktion dieser Kosten möglich ist. Der Durchbruch der Bandsupraleiter, wird dabei für eine Kostenreduktion um den Faktor 5–10 prognostiziert [16]. Gelingt es, dieses Ziel zu erreichen, werden nach Aussage von M. P. Oomen (Siemens) Supraleiter in großtechnischen Anwendungen die konventionelle Technik weitgehend ersetzen [17]. Während die Möglichkeiten der Optimierung des Herstellungsprozesses supraleitender Drähte der ersten Generation nahezu ausgeschöpft sind, besitzen Bandsupraleiter das Potential einer kosteneffektiven Produktion. Um dieses Potential tatsächlich nutzen zu können, ist allerdings weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeit unerlässlich.

Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Die Suche nach Möglichkeiten, den Herstellungsprozess von Bandsupraleitern zu optimieren, war Gegenstand der vorliegenden Dissertation. Neben der Untersuchung grundlegender Fragestellungen wurden dabei in enger Kollaboration mit der Firma Nexans Beiträge zur Weiterentwicklung eines modernen Produktionsverfahrens geleistet.

Bei der Bandsupraleiterherstellung ist es aus Kostengründen wünschenswert, polykristalline Substrate zu verwenden. Die supraleitende Schicht ist dann aber von einem Korngrenzenetzwerk durchzogen, das zu einer starken Reduktion der kritischen Stromdichte J_c führt. Dieses so genannte Korngrenzenproblem der Hochtemperatursupraleiter ist ein zentraler Ansatzpunkt zur Bandsupraleiteroptimierung, der in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde.

Nexans hat das Ziel, die Bandsupraleiter komplett mittels einer chemischen Beschichtungstechnologie, der metallorganischen Deposition (MOD) herzustellen. Das MOD-Verfahren weist den großen Vorteil auf, potentiell kostengünstig und skalierbar zu sein. Zur Weiter-

entwicklung des Herstellungsprozesses von Nexans wurde nach Möglichkeiten gesucht, die kritische Stromdichte der Bandsupraleiter bei gegebener Kornausrichtung zu erhöhen. Damit würde z. B. für eine geforderte kritische Stromdichte eine geringere Kornausrichtung genügen, wodurch sich die Herstellungskosten senken ließen.

Bevor in den Kapiteln 6 und 7 die Ergebnisse der zu diesen Forschungsthemen selbst durchgeführten Untersuchungen präsentiert werden, soll der aktuelle Stand des Wissens vermittelt werden.

Im zweiten Kapitel der vorliegenden Arbeit wird dabei auf die grundlegenden physikalischen Eigenschaften von Supraleitern und Korngrenzen in Supraleitern eingegangen. Der Fokus liegt hierbei auf den Eigenschaften des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, da die meisten Untersuchungen an Filmen und Korngrenzen dieses Materials durchgeführt wurden.

Das dritte Kapitel beschäftigt sich speziell mit Klassifikation, Struktur, Untersuchungsmethoden und physikalischen Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen. Den Kernpunkt dieses Kapitels bildet eine Zusammenfassung des aktuellen Kenntnisstands zum Einfluss des Korngrenzenwinkels und der Korngrenzenmissorientierung auf die kritische Stromdichte, anhand derer das Korngrenzenproblem der Hochtemperatursupraleiter erläutert wird. Eine Diskussion der Ursachen der J_c -Reduktion durch Korngrenzen findet sich im anschließenden Abschnitt. Der Schwerpunkt wird dabei auf das Modell der Bandverbiegung gelegt, das zur Entdeckung der Möglichkeit geführt hat, durch Dotieren die Transporteigenschaften von Korngrenzen zu optimieren. Die Möglichkeiten der J_c -Erhöhung von Korngrenzen durch homogenes sowie präferentielles Dotieren werden im letzten Abschnitt dieses Kapitels behandelt.

Das vierte Kapitel gibt einen Überblick über aktuelle Herstellungsverfahren von Hoch- T_c -Drähten. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf den Hochtemperatursupraleitern der zweiten Generation, den Bandsupraleitern. Insbesondere wird auf etablierte Verfahren zur Texturierung der supraleitenden Schicht, und auf chemische Herstellungsverfahren, eingegangen. In diesem Zusammenhang wird auch das metallorganische Abscheideverfahren beschrieben, das Nexans für die Herstellung kommerzieller Bandsupraleiter verwenden möchte. Thema des letzten Abschnitts ist der Stand der Technik auf dem Gebiet der Bandsupraleiter, wobei verschiedene Ansätze zur Reduktion der Fabrikationskosten und Verbesserung der physikalischen Eigenschaften erläutert werden.

Die zur Probenherstellung und Untersuchung benutzten experimentellen Techniken werden im fünften Teil dieser Dissertation erläutert. Nach kurzer Einführung der Methoden für Substratpräparation und Probenstrukturierung wird ausführlich auf die Herstellung dünner $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten mittels gepulster Laserablation eingegangen. Die Beschreibung der Vorgehensweise bei der Transportmessung und induktiven Messung der kritischen Stromdichte und kritischen Temperatur bildet den Abschluss dieses Paragraphs.

Im sechsten Kapitel werden die Ergebnisse der mittels bikristalliner Korngrenzen durchgeführten Untersuchungen präsentiert und diskutiert. Im Zentrum stehen dabei die Messungen der kritischen Stromdichte verschiedener $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen als Funktion des Korngrenzenwinkels. Nach den Messungen im Eigenfeld werden die in externen Magnetfeldern bis 8 T durchgeführten Messungen dargelegt. Anhand dieser Daten wird gezeigt, dass out-of-plane-Korngrenzen sowohl im Eigenfeld als auch in externen Magnetfeldern wesentlich größere J_c -Werte besitzen als bislang angenommen. Daraufgehend wird eine Mikrostrukturanalyse der Korngrenzen vorgelegt, die zur Untersuchung der Ursachen der verschiedenen J_c -Abhängigkeiten durchgeführt wurde. Transmissions-elektronenmikroskopische Querschnitte der Korngrenzen enthüllen dabei bemerkenswerte mikrostrukturelle Unterschiede zwischen den verschiedenen Korngrenzentypen, die ausschlaggebend für die J_c -Unterschiede sein können. Des weiteren enthält das Kapitel Ergebnisse von Röntgenbeugungs-, Transport- und rasterkraftmikroskopischen Messungen, die zur Überprüfung der Qualität der verwendeten SrTiO_3 -Substrate sowie der hergestellten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme und -Korngrenzen durchgeführt wurden. Die Suche nach neuen Dotanden, die zur J_c -Erhöhung von Korngrenzen eingesetzt werden können, wird im vorletzten Abschnitt dieses Kapitels beschrieben. Den Abschluss des sechsten Kapitels bildet eine Zusammenfassung der wichtigsten Resultate der an bikristallinen Korngrenzen durchgeführten Untersuchungen.

Im siebten Kapitel werden die Ergebnisse der in Kooperation mit der Firma Nexans durchgeführten Experimente präsentiert und erörtert. Als erstes wird dabei auf die Resultate von Untersuchungen von einkristallinen und bikristallinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten eingegangen, die bei Nexans mittels metallorganischer Deposition hergestellt wurden. Im zweiten Abschnitt werden die Resultate der Untersuchungen von Nexans Bandsupraleitern und Pufferschichten diskutiert. Danach wird gezeigt, dass sich die kritische Stromdichte auch von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bändern durch selektives Dotieren mit Calcium erhöhen lässt, die mittels metallorganischer Deposition hergestellt werden. Die aufgrund dieses Ergebnisses durchgeführten Experimente zur Integration der selektiven Calcium-Dotierung in die Nexans-Produktion der Bandsupraleiter werden im darauffolgenden Abschnitt dargestellt. Im letzten Abschnitt des siebten Kapitels werden die wichtigsten Resultate der Industriekooperation zusammengefasst.

Den Abschluss der vorliegenden Dissertation bildet eine Diskussion der neuen Erkenntnisse im Hinblick auf ihre Bedeutung für die Erforschung von Korngrenzen und die Weiterentwicklung von Bandsupraleitern, sowie ein Ausblick, in dem Perspektiven der Bandsupraleiterentwicklung aufgezeigt werden.

2 Hochtemperatursupraleiter

Moderne Bandsupraleiter nutzen zum Stromtransport dünne Schichten des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Der Großteil der in der vorliegenden Dissertation präsentierten Untersuchungen wurde deshalb an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen durchgeführt. In diesem Kapitel werden nach einer allgemeinen Einführung in die grundlegenden Eigenschaften von Supraleitern und Hochtemperatursupraleitern materialspezifische Eigenschaften dieser Verbindung vorgestellt.

2.1 Der supraleitende Zustand

Im Jahre 1911 beobachtete Gilles Holst, Assistent von Heike Kamerlingh Onnes in dessen Labor in Leiden, dass der elektrische Widerstand von Quecksilber unterhalb einer Temperatur von etwa 4,2 K verschwindet (Abbildung 2.1) [18, 19]. Aufgrund früherer Messungen an Platin- und Golddrähten wurde bereits vermutet, dass der elektrische Widerstand von Metallen bei tiefen Temperaturen auf einen unterhalb der Messgrenze befindlichen Wert fallen müsste, gelänge es, die Proben sehr rein herzustellen. H. K. Onnes und seine Mitarbeiter versuchten, den ersten Nachweis dieses Effektes mittels hochreinen Quecksilbers zu erbringen. Statt des erwarteten *kontinuierlichen* Absinkens zeigte die Quecksilberprobe jedoch ein *sprunghaftes* Verschwinden des elektrischen Widerstands auf einen unmessbar kleinen Wert. Innerhalb eines schmalen Temperaturfensters von weniger als einem halben Zehntel Kelvin fiel der Widerstand des Quecksilbers um den Faktor 2000.

H. K. Onnes und G. Holst gelang mit dieser Messung der erste Nachweis des Phasenübergangs eines Stoffes in den vollkommen neuen thermodynamischen Zustand der Supraleitung¹. Den Nobelpreis bekam H. K. Onnes bereits 1913, nicht jedoch für die Entdeckung der Supraleitung, sondern „für seine Untersuchungen der Eigenschaften von Materie bei tiefen Temperaturen, die unter anderem zur Herstellung von flüssigem Helium führten“². Die Helium-Verflüssigung gelang der Gruppe von Onnes im Jahre 1908 durch Entwicklung einer neuartigen Anlage, die erstmals die Herstellung größerer Mengen flüssigen Heliums ermöglichte. Die Verfügbarkeit ausreichender Mengen flüssigen Heliums war der entschei-

¹Onnes nannte den neuen Zustand „state of superconductivity“.

²Originaltext: „for his investigations on the properties of matter at low temperatures which led, inter alia, to the production of liquid helium“.

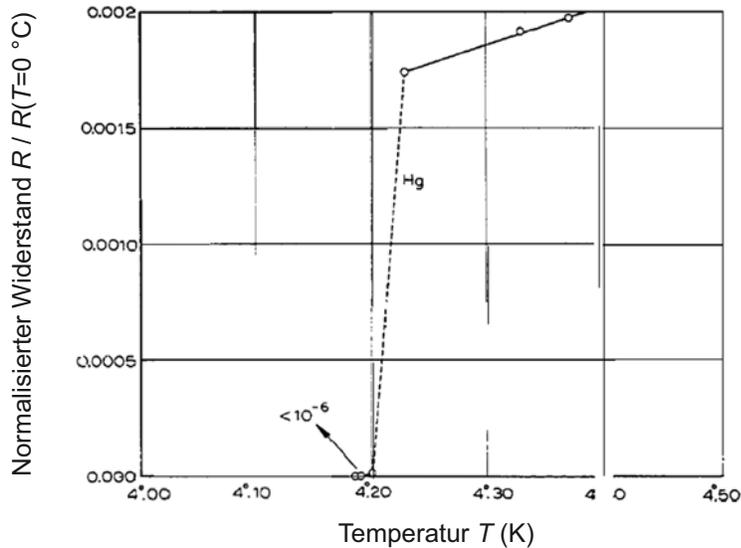


Abb. 2.1: Messung des elektrischen Widerstandes von Quecksilber als Funktion der Temperatur. In dieser im Jahr 1911 durchgeführten Messung beobachteten G. Holst und H. K. Onnes erstmals den Phasenübergang eines Stoffes in den supraleitenden Zustand (aus Ref. [20]).

dende Grund dafür, dass in dem Labor von Onnes die erste Abkühlung eines Stoffes auf eine Temperatur unterhalb seiner Übergangstemperatur gelang.

Bemerkenswert ist, dass Onnes bereits zum Zeitpunkt seiner Nobelpreisrede 1913 bekannt war, dass ein potentieller Supraleiter nur dann in den supraleitenden Zustand übergeht, falls außer seiner kritischen Temperatur T_c auch noch die kritische Stromdichte J_c und das kritische Magnetfeld B_c unterschritten werden. Auch heute noch sind T_c , J_c und B_c wichtige physikalische Kenngrößen für die technische Anwendung von Supraleitern.

Supraleiter zeichnen sich nicht nur dadurch aus, dass ihr elektrischer Widerstand verschwindet. Wie W. Meissner und R. Ochsenfeld im Jahre 1933 experimentell fanden, verhalten sich Supraleiter unterhalb der kritischen Temperatur für nicht zu große externe Magnetfelder wie perfekte Diamagnete. Magnetischer Fluss wird aus dem Inneren der Supraleiter verdrängt und dringt deshalb nur in eine dünne Oberflächenschicht ein. Befinden sich die Supraleiter bereits vor der T_c -Unterschreitung in einem externen Magnetfeld, so findet die Verdrängung des Magnetfeldes erst beim Phasenübergang zur Supraleitung statt. Dieser „Meissner-Ochsenfeld-Effekt“ unterscheidet Supraleiter physikalisch von idealen Leitern und erlaubt es, die Supraleitung als eine eigenständige thermodynamische Phase zu beschreiben.

Die 1935 veröffentlichten phänomenologischen London-Gleichungen der Brüder F. und H. London ermöglichten erstmals eine theoretische Beschreibung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes. F. London schlug als Ansatzpunkt für eine quantentheoretische Beschreibung der Supraleitung eine Kohärenz oder eine besondere Stabilität der Wellenfunktionen vor, die im supraleitenden Zustand größere Änderungen der Wellenfunktionen durch externe Magnetfelder verhindert. Dieses Konzept der Kohärenz wurde 1953 von A. B. Pippard betont, indem er eine nichtlokale Modifikation der London-Gleichungen entwickelte, in der erstmals die Kohärenzlänge ξ_0 als Parameter eingeführt wurde.

Einen wichtigen Fortschritt erreichten 1950 V. L. Ginzburg und L. D. Landau mit der Formulierung einer phänomenologischen Theorie der Supraleitung, die auf Landaus Theorie der Phasenübergänge basiert. Diese Autoren argumentierten, dass sich die freie Energie eines Supraleiters nahe der kritischen Temperatur durch einen komplexen Ordnungsparameter ψ ausdrücken lässt. Aus der Minimierung der freien Energie folgen zwei so genannte Ginzburg-Landau-Gleichungen. Die erste Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen ψ und dem Vektorpotential \vec{A} , die zweite Gleichung entspricht der London-Gleichung. Aus der Ginzburg-Landau Theorie folgen zwei wichtige charakteristische Längen: Die Eindringtiefe λ_{GL} und Kohärenzlänge ξ_{GL} . Ginzburg und Landau erkannten, dass das Verhältnis λ_{GL}/ξ_{GL} (Parameter κ_{GL}) entscheidend für das physikalische Verhalten der Supraleiter im Magnetfeld ist. Gilt $\kappa_{GL} < 1/\sqrt{2}$, so verhält sich der Supraleiter bis zum kritischen Feld H_c wie ein perfekter Diamagnet. Für $H \geq H_c$ wird er normalleitend (Typ I-Supraleiter). Gilt dagegen $\kappa_{GL} > 1/\sqrt{2}$, so kann für $H > H_{c,1}$ magnetischer Fluss in den Supraleiter eindringen und erst bei $H \geq H_{c,2}$ geht der Supraleiter in den normalleitenden Zustand über (Typ II-Supraleiter).

A. A. Abrikosov leitete 1957 eine weitere wichtige Folgerung aus den Ginzburg-Landau-Gleichungen ab. Bei den Typ II-Supraleitern dringt für $H_{c,1} < H < H_{c,2}$ der magnetische Fluss in Form quantisierter Flussschläuche in den Supraleiter ein. Ein Flussquant besitzt dabei den magnetischen Fluss $\Phi_0 = h/2e$. Für ihre bahnbrechenden Arbeiten erhielten V. L. Ginzburg und A. A. Abrikosov 2003 den Nobelpreis.

Die erste mikroskopische Theorie der Supraleitung wurde von J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer 1958 veröffentlicht [21]. Die nach den Initialen ihrer Nachnamen benannte BCS-Theorie liefert eine sehr gute theoretische Beschreibung klassischer Supraleiter. Die BCS-Theorie erklärt das Auftreten der Supraleitung durch eine attraktive Wechselwirkung zwischen Elektronen entgegengesetzten Spins und Impulses, die aus dem Austausch virtueller Phononen resultiert. Diese Wechselwirkung führt unterhalb von T_c zur Bildung von so genannten Cooper-Paaren der Gesamtladung $2e$ und des Gesamtspins 0. Die Wechselwirkung ist nur dann attraktiv, falls die Energiedifferenz der beteiligten Elektronen kleiner als das Produkt aus Planckschem Wirkungsquantum \hbar und Debye-Frequenz ω_D ist. Damit der supraleitende Zustand auftritt, muss die attraktive Wechselwirkung größer als die abgeschirmte Coulomb-Abstoßung der beteiligten Elektronen sein.

Im supraleitenden Zustand kondensieren Elektronen mit Energien nahe der Fermienergie E_F in einen gemeinsamen Quantenzustand kohärenter Phase, und es bildet sich an der Fermikante eine Energielücke E_g . Aus der BCS-Theorie ergibt sich E_g für schwach gekoppelte Supraleiter bei $T = 0$ K zu

$$E_{g,T=0K} = 2\Delta_{T=0K} = 3,528 k_B T_c. \quad (2.1)$$

Einer der großen Erfolge der BCS-Theorie ist die Erklärung der kurz vor ihrer Publikation experimentell gefundenen Werte der Energielücke von Supraleitern ($3-4k_B T_c$). Weitere

wichtige Erfolge sind die korrekte Beschreibung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes, die gute Übereinstimmung der berechneten Werte und Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärme und der Eindringtiefen mit den experimentell bestimmten Werten sowie die Erklärung des Isotopeneffektes.

1959 zeigte L. P. Gor'kov, dass die Ginzburg-Landau-Gleichungen aus der BCS-Theorie abgeleitet werden können. Der für die Herleitung der Ginzburg-Landau-Gleichungen eingeführte Ordnungsparameter ψ_{GL} ergibt sich dabei ebenfalls aus der BCS-Theorie.

Supraleitung ist keineswegs ein seltenes Phänomen. Mehr als ein Drittel der chemischen Elemente im Periodensystem wird supraleitend, allerdings erst bei sehr tiefen Temperaturen. Das Element mit der höchsten kritischen Temperatur ist Niob mit $T_c = 9,2\text{ K}$. In Experimenten mit erhöhtem Druck zeigen mehr als 20 weitere Elemente Supraleitung. Höhere Übergangstemperaturen kann man mit Hilfe von Legierungen erzielen, wobei die einzelnen Elemente der Legierung nicht notwendigerweise supraleitend sein müssen. Bis zum Jahr 1986 war Nb_3Ge mit $T_c = 23,2\text{ K}$ die Verbindung mit der höchsten bekannten kritischen Temperatur.

Ein Durchbruch für das Gebiet der Supraleitung war die Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter im Jahr 1986 durch Johannes Georg Bednorz und Karl Alexander Müller [11, 12]. Der Nachweis der Supraleitung mit $T_c \approx 35\text{ K}$ an dem von J. G. Bednorz und K. A. Müller synthetisierten Kuprat $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ führte zu einem Aufschwung der Forschung an dieser Materialklasse. Im Zuge dieser Arbeiten wurde systematisch das Lanthan des La-Ba-Cu-O-Systems durch andere Ionen ersetzt, woraufhin M. K. Wu *et al.* bereits 1987 Supraleitung in der Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ entdeckten [22]. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ besitzt bei optimaler Sauerstoffbeladung eine kritische Temperatur $T_{c,R=0}$ von $\approx 93\text{ K}$. Aufgrund dieser hohen Übergangstemperatur kann $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mit flüssigem Stickstoff (Siedetemperatur 77 K) gekühlt werden. Diese Tatsache ist von großer Wichtigkeit für den wirtschaftlichen Einsatz von Supraleitern, da flüssiger Stickstoff als Kühlmittel kostengünstig großtechnisch verfügbar ist. Neben $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ist aufgrund seiner hohen Übergangstemperatur von $\approx 108\text{ K}$ vor allem das Bismut-Kuprat $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ [23] ein technisch relevanter Hochtemperatursupraleiter.

Noch gibt es kein allgemein anerkanntes theoretisches Modell, das den Ursprung der Hochtemperatursupraleitung erklären kann. Als aussichtsreiche Kandidaten für die Vermittler der attraktiven Kraft zwischen Elektronen wurden bislang in der Literatur vor allem Phononen, Spinfluktuationen und Polaronen vorgeschlagen (s. z. B. die Überblicksartikel [24–26]). Neben reinen chemischen Elementen und Kupraten gibt es eine größere Zahl weiterer Materialklassen die Supraleitung zeigen. Dazu gehören Oxide wie z. B. $(\text{Ba,K})\text{BiO}_3$ ($T_c \lesssim 30\text{ K}$) [27, 28], alkalidotierte Fullerene wie z. B. K_3C_{60} ($T_c = 18\text{ K}$) oder Cs_3C_{60} ($T_c = 40\text{ K}$, höchste kritische Temperatur der Fullerene), organische Supraleiter und MgB_2 ($T_c = 39\text{ K}$). Die neueste Materialklasse, bei der Supraleitung gefunden wurde, sind Eisen-basierte Verbindungen (oft auch Eisen-Pnictide genannt) wie z. B. $M\text{FeAsO}$, wobei M für ein Lanthanoid

wie z. B. La, Ce, Pr, Sm oder Eu steht (T_c bis 55 K) [29–32]. Diese Verbindungen zeigen nach den Kupraten die zweithöchsten Übergangstemperaturen.

Kupratverbindungen weisen die mit Abstand höchsten kritischen Temperaturen und kritischen Stromdichten aller Supraleiter auf und gelten deshalb weiterhin als die wichtigste Materialklasse für zukünftige technische Anwendungen. Von den Kupraten eignet sich $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sehr gut für technische Anwendungen, da es gegenüber den Bismut-Kupraten einige, in Kapitel 4 näher erläuterte Vorteile besitzt. Aus diesem Grund ist $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ein sehr gut erforschtes und häufig hergestelltes Kuprat, und soll im Folgenden genauer vorgestellt werden.

2.2 Der Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Kristallstruktur ist verwandt mit der Perovskit-Kristallstruktur. Die allgemeine Strukturformel für Perovskite lautet ABX_3 , wobei A und B Kationen bezeichnen und X ein Anion darstellt, das sich an beide Kationen bindet. Die Kationen auf den A -Plätzen sind dabei größer als die Kationen auf den B -Plätzen. In der ideal-kubischen Struktur ist das B -Kation von einem Anion-Oktaeder umgeben (Abbildung 2.2). Die ideale kubische Struktur der Einheitszelle ist nicht sehr stabil. Deshalb führen Unterbeset-

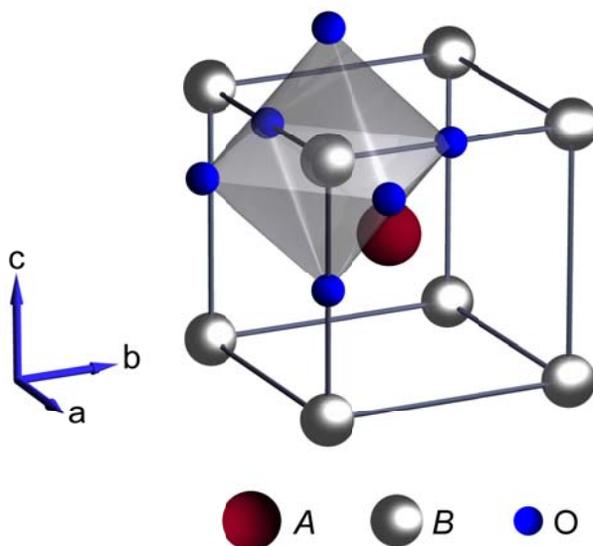


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Kristallstruktur eines kubischen Perovskits mit Strukturformel ABO_3 . Die Kationen auf den B -Plätzen sind von Sauerstoffoktaedern umgeben, von denen, aufgrund der besseren Übersichtlichkeit, nur ein Oktaeder eingezeichnet ist.

zungen der möglichen Atompositionen oder geringfügige Abweichungen der Ionengrößen von den idealen Ionengrößen bereits zu strukturellen Verzerrungen. Die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einheitszelle kann man sich als Stapel dreier unvollständiger Perovskit-Einheitszellen vorstellen (Abbildung 2.3), die abhängig vom Sauerstoffgehalt variiert. Nur bei ausreichender Sauerstoffbeladung ($\delta < 0,5$) kann $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ die orthorhombische, supraleitende

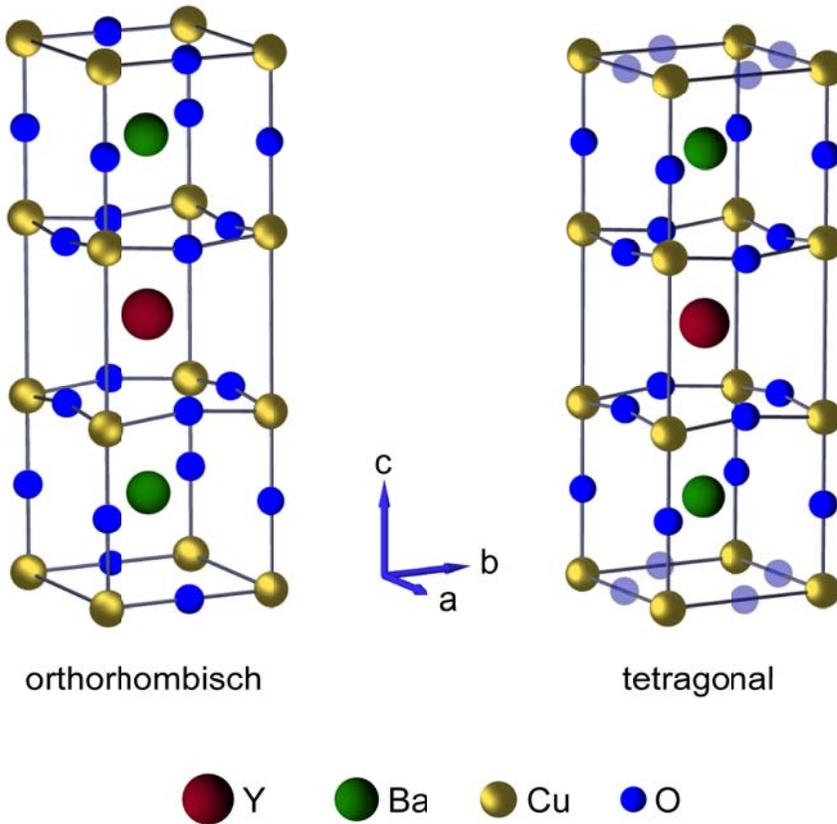


Abb. 2.3: Schematische Darstellung möglicher $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Kristallstrukturen anhand ausgewählter Einheitszellen. Gezeigt sind die supraleitende orthorhombische Phase ($\delta \lesssim 0,5$, links) und die antiferromagnetische tetragonale Phase ($\delta \gtrsim 0,65$, rechts). Sauerstoffplätze, die nur teilweise besetzt werden, sind transparent dargestellt.

Phase annehmen. In dieser Phase bilden sich in den äußeren ab -Ebenen der Einheitszelle CuO -Ketten (Abbildung 2.3 links). Die Gitterkonstanten dieser Phase betragen etwa $a = 0,383 \text{ nm}$, $b = 0,388 \text{ nm}$ und $c = 1,168 \text{ nm}$. Bei geringem Sauerstoffgehalt ($\delta \geq 0,65$) nimmt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ die tetragonale, antiferromagnetische Phase mit den Gitterkonstanten $a = b = 0,386 \text{ nm}$ und $c = 1,182 \text{ nm}$ an. In dieser Phase sind die Sauerstoffplätze in den äußeren ab -Ebenen teilweise unbesetzt, wodurch die CuO -Ketten unterbrochen werden (Abbildung 2.3 rechts). In beiden Phasen sind die Perovskit-Sauerstoffplätze innerhalb der ab -Ebene des A -Atoms (bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ist $A = \text{Yttrium}$) unbesetzt. Oberhalb und unterhalb des Y -Atoms befinden sich in der Einheitszelle CuO_2 -Ebenen, in denen sehr wahrscheinlich die Supraleitung stattfindet. Experimentell kann die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Phasenumwandlung von der tetragonalen, antiferromagnetischen Phase zur orthorhombischen, supraleitenden Phase z. B. durch einen Tempersschritt bei ausreichendem Sauerstoffhintergrunddruck erreicht werden. Die strukturelle Anisotropie der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einheitszelle hat zur Folge, dass die physikalischen Eigenschaften dieses Hochtemperatursupraleiters sowohl im supraleitenden als auch im normalleitenden Bereich stark anisotrop sind. So ist z. B. die Kohärenzlänge bei optimaler Sauerstoffbeladung in a - oder b -Achsen-Richtung $\xi_{a,b} \approx 1,4 \text{ nm}$, während $\xi_c \approx 0,3 \text{ nm}$. Die Londonsche Eindringtiefe ist mit $\lambda_{a,b} \approx 140 \text{ nm}$, bzw. $\lambda_c = 400\text{--}700 \text{ nm}$, ebenfalls stark anisotrop. Zudem besitzen

YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Einkristalle in *c*-Achsen-Richtung eine etwa um den Faktor 10 geringere kritische Stromdichte als in Richtung der anderen Kristallachsen. Im normalleitenden Zustand bei Zimmertemperatur ist der elektrische Widerstand in *c*-Achsen-Richtung etwa um den Faktor 10 größer als in den anderen Kristallrichtungen.

YBa₂Cu₃O_{7-δ} gehört zu den *p*-Supraleitern, bei denen die Cooper-Paare nicht aus Elektronen, sondern aus Löchern gebildet werden. Die CuO-Ketten dienen dabei den CuO₂-Ebenen als Ladungsreservoirs zur Lochdotierung. Da die CuO₂-Ebenen und ihre Lochdotierung von entscheidender Bedeutung für die physikalischen Eigenschaften von YBa₂Cu₃O_{7-δ} sind, wird das YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Phasendiagramm häufig als Funktion der Lochkonzentration pro CuO₂-Ebene und Einheitszelle *p* dargestellt. Ein gemessenes Phasendiagramm verschiedener Hochtemperatursupraleiter zeigt Abbildung 2.4. Die genaue Abhängigkeit der supraleitenden Energielücke von *p* wird in der Literatur allerdings noch diskutiert. So wurde z. B. von Liang *et al.* [34, 35] eine *T_c*-Unterdrückung von ≈ 17 K bei *p* ≈ 0,125 gefunden (Abbildung 2.5), während andere Autoren keine solche Unterdrückung beobachteten. Als gesichert gilt, dass die optimale Lochdotierung (Lochdotierung, mit der die höchste kritische Temperatur erzielt wird) sich bei etwa 0,16 Löchern pro CuO₂-Ebene und Einheitszelle befindet. Dieser Wert entspricht einer Ladungsträgerdichte von ≈ 1,84 × 10²¹/cm³.

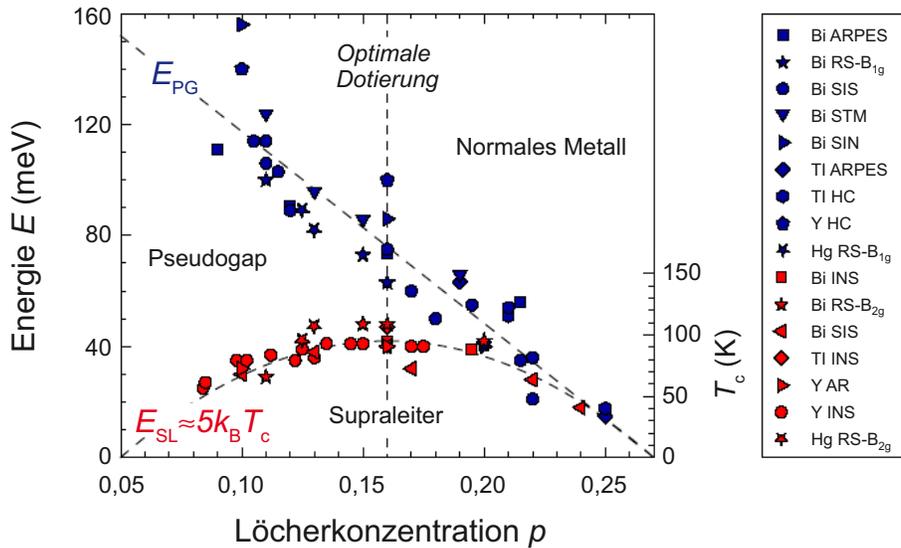


Abb. 2.4: Phasendiagramm nach Ref. [33] der Energieskalen der supraleitenden Energielücke $E_{SL} \approx 5k_B T_c$ und des Pseudogaps $E_{PG} = 2\Delta_{PG}$ als Funktion der Lochdotierung p für verschiedene Hochtemperatursupraleiter mit $T_{c,max} \approx 95$ K (Bi=Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}, Y=YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Tl=Tl₂Ba₂CuO_{6+δ} und Hg=HgBa₂CuO_{4+δ}). Die Daten wurden mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARPES), Tunnelexperimenten (STM, SIN, SIS), Andreev-Reflexion (AR), Ramanstreuung (RS), inelastischer Neutronenstreuung (INS) und Messungen der Wärmeleitfähigkeit (HC) bestimmt.

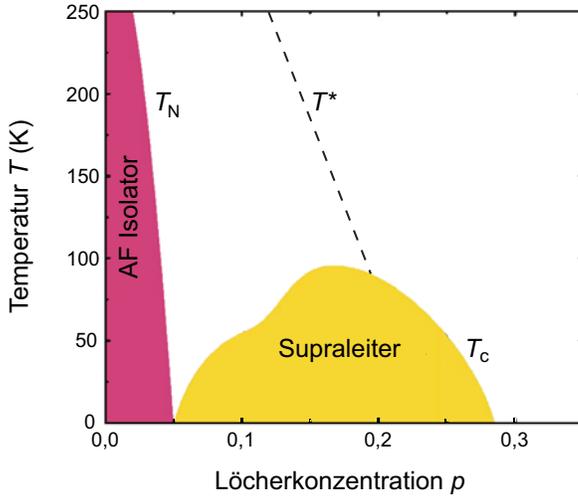


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Abhängigkeiten der antiferromagnetischen- (T_N), supraleitenden- (T_c) und Pseudogapübergangstemperaturen (T^*) von der Löcherkonzentration p bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (nach Ref. [35]).

Empirisch wurde zwischen Lochdotierung und kritischer Temperatur der Zusammenhang $T_c = T_{c,\text{max}}(1 - 82,6(p - 0,16)^2)$ gefunden, wobei $T_{c,\text{max}}$ die maximale kritische Temperatur der jeweiligen Probe darstellt.

Das so genannte Pseudogap zeigt sich bereits bei Temperaturen weit oberhalb der kritischen Temperatur z. B. in Experimenten mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARPES) durch eine Unterdrückung der Zustandsdichte der normalleitenden Elektronen nahe der Fermi-Energie. Dabei besteht bezüglich der Herkunft dieser Energielücke und ihrer Abhängigkeit von der Lochdotierung keine Einigkeit in der Literatur.

Ein wichtiger Unterschied zwischen konventionellen Supraleitern und Hochtemperatursupraleitern besteht in der Symmetrie des Ordnungsparameters. Während der Ordnungsparameter konventioneller Supraleiter eine s -Wellensymmetrie aufweist (Abbildung 2.6(a)), besitzen Kuprate eine vorherrschende $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie (Abbildung 2.6(b)). Die $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie des Ordnungsparameters führt zu einer anisotropen Kohärenzlänge

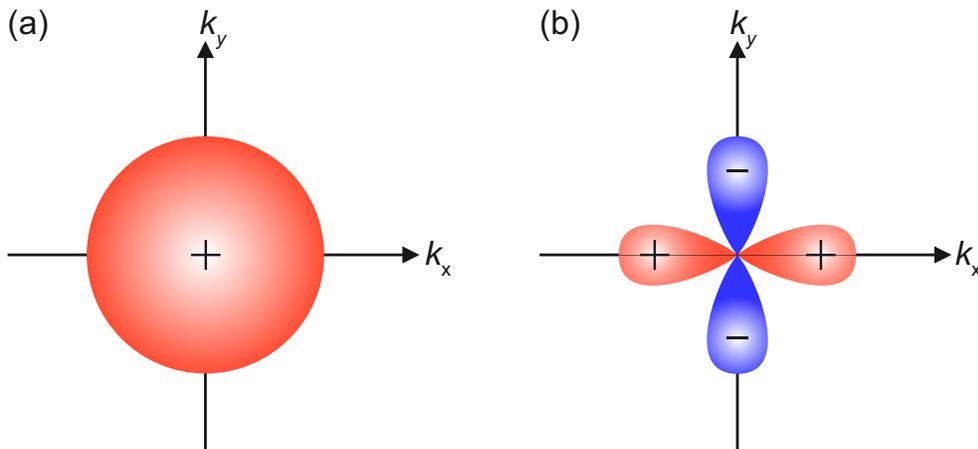


Abb. 2.6: Schematische Darstellung zweier möglicher Symmetrien des supraleitenden Ordnungsparameters im k -Raum. (a) s -Wellensymmetrie (b) $d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie.

und einer Reihe weiterer besonderer physikalischer Effekte bei den Kupraten, die sich unter anderem auch bei Korngrenzen bemerkbar machen (s. Kapitel 3). Im stark unterdotierten Bereich wird $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ zum antiferromagnetischen Isolator mit einer maximalen Néel-Temperatur von etwa 450 K (Abbildung 2.5).

Pinning

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ist ein Typ II-Supraleiter, d.h. ein Magnetfeld der magnetischen Feldstärke H_a ($H_{c,1} < H_a < H_{c,2}$) dringt in Form von Flusslinien (vortices) mit quantisiertem magnetischem Fluss Φ_0 in den Supraleiter ein (Shubnikov-Phase). Das elementare Flussquant Φ_0 besitzt einen magnetischen Fluss von $h/2e$. Im Zentrum der Flusslinien ist der Ordnungsparameter unterdrückt, d.h., hier befindet sich ein normalleitender Bereich. In Supraleitern mit isotropem Ordnungsparameter hat der normalleitende Bereich einen kreisförmigen Querschnitt mit Radius ξ_{GL} . Um diesen Bereich befindet sich eine Region mit charakteristischem Radius λ_L , in der ein Abschirmstrom fließt. Der Abschirmstrom ist dabei so gerichtet, dass das durch ihn erzeugte magnetische Feld parallel zum externen Feld ist. Der Betrag des Abschirmstroms fällt nach außen hin nahezu exponentiell ab. Bei Supraleitern mit anisotroper Kohärenzlänge, wie z. B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, sind die Querschnitte der Flusslinien im Allgemeinen keine Kreise.

Zwischen den Flusslinien besteht eine Wechselwirkung, die durch die Lorentzkraft zustande kommt und dazu führt, dass sich die Flusslinien in Form eines Gitters anordnen. Im Idealfall eines Supraleiters mit isotropem Ordnungsparameter ohne Fehlstellen besitzt das entstehende Flussliniengitter hexagonale Symmetrie. Bei Supraleitern mit anisotropen Ordnungsparametern ist diese Symmetrie gestört. Außerdem ist in realen Supraleitern immer eine Vielzahl von Defekten vorhanden, die aufgrund einer Absenkung der potentiellen Energie den Flusslinien als so genannte Pinning-Zentren dienen. Abhängig von Typ und Größe des Defekts sind die Flusslinien mit einer unterschiedlich starken Pinning-Kraft verankert. Fließt ein Transportstrom, so wirkt auf die Flusslinien die Lorentzkraft. Ist der Transportstrom so groß, dass die Lorentzkraft die Pinning-Kraft übersteigt, werden die Flusslinien losgerissen und es tritt Energiedissipation auf. In Strom-Spannungs-Kennlinien ($V(I)$ -Kennlinien) zeigt sich dies durch das Auftreten eines charakteristischen Spannungsabfalls. Nach Abschätzung im Bardeen-Stephen-Modell tragen folgende zwei Effekte in etwa zu gleichen Teilen zur Dissipation bei:

1. Ohmsche Verluste aufgrund der Elektronen in normalleitenden Zuständen im Flusslinienkern: Bewegt sich eine Flusslinie, so wird ein elektrisches Feld im Inneren der Flusslinie induziert. Dieses Feld beschleunigt die Elektronen im Flusslinienkern und führt somit zu ohmschen Verlusten.

2. Relaxationsprozesse: Bewegt sich eine Flusslinie durch einen Supraleiter, so werden Cooper-Paare an ihrer Front aufgebrochen und an ihrer Rückseite neu gebildet. Aufgrund von Nicht-Gleichgewichtseffekten wird bei der Bildung der Cooper-Paare weniger Energie gewonnen, als für die Paarbrechung aufgewendet werden muss.

Dünne, epitaktische, c -Achsen-orientierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme guter Qualität besitzen im Eigenfeld typischerweise kritische Stromdichten im Bereich $2\text{--}8 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ (77 K) [36–42]. Diese Filme weisen damit J_c -Werte auf, die etwa zwei Größenordnungen größer sind, als die J_c -Werte der strukturell besten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristalle [43, 44]. Die geringen kritischen Stromdichten der Einkristalle resultieren aus der Abwesenheit effektiver Pinningzentren für die Flusslinien in diesen Proben. Das Pinning der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristalle wird stattdessen von statistisch verteilten Punktdefekten bestimmt, die hauptsächlich in Form von Sauerstofffehlstellen vorliegen. Diese Defekte führen nur zu einem schwachen Pinning der Flusslinien (weak collective pinning) [45]. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen hingegen gibt es eine Vielzahl von Defekttypen, die als effektive Pinningzentren wirken. Deshalb ist es schwierig, die genaue Wirkung der einzelnen Defekte zu bestimmen. Die wichtigsten Pinningzentren für c -Achsen-orientierte externe Magnetfelder werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Lineare, in c -Achsen-Richtung orientierte Defekte wie z. B. nicht-supraleitende Kerne von Schrauben- und Stufenversetzungen gelten in der Literatur als besonders effektive Pinningzentren [36, 46–54]. Weitere Defekte, die als effektive Pinningzentren gelten, sind Nanometer große Präzipitate (Partikel normalleitender Fremdphasen, wie z. B. Y_2O_3 oder BaZrO_3) [55–60] und Stapelfehler [61, 62]. Dabei besteht in der Literatur keine Einigkeit darüber, welche Defekte die effektivsten Pinningzentren sind. Vermutlich ist aber nicht nur die Stärke der einzelnen Pinningzentren von Bedeutung, sondern auch das komplexe Zusammenspiel der verschiedenen Pinningzentren in einer Probe [63]. Die komplizierte Defektstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen wird auch als „Pinning-Landschaft“ („pinning landscape“) bezeichnet. Da es häufig große Unterschiede in der Literatur gibt, was das Vorkommen bestimmter Defekte anbelangt, liegt es nahe zu vermuten, dass die Pinning-Landschaft einer Probe empfindlich von der Depositionsmethode und den Depositionsbedingungen abhängt. Einen wichtigen Einfluss könnten z. B. auch das verwendete Substrat und die Stöchiometrie besitzen. Dabei gibt es Hinweise dafür, dass selbst geringe Unterschiede bei der Herstellung der Filme deutlich verschiedene Pinning-Landschaften zur Folge haben können [64].

2.3 Der Josephson-Effekt

Der Josephson-Effekt [65–70] ist ein charakteristischer Effekt, der bei Kontakten schwacher Kopplung zwischen zwei supraleitenden Elektroden auftritt. Kontakte schwacher Kopplung können dabei z. B. Großwinkelkorngrenzen in Hochtemperatursupraleitern sein (s. Abschnitt 3.1). Die Kopplung der makroskopischen Wellenfunktionen der beiden supraleitenden Elektroden führt zu einem Tunnelstrom von Cooper-Paaren durch den Kontakt. Nach Josephson hängt die Suprastromdichte $J_J(\vec{r})$ dabei von der Phasenverschiebung $\varphi(\vec{r})$ der Wellenfunktionen der supraleitenden Elektroden und von der kritischen Stromdichte $J_c(\vec{r})$ des Josephsonkontaktes ab (erste (DC-) Josephson-Gleichung):

$$J_J(\vec{r}) = J_c(\vec{r}) \sin \varphi(\vec{r}). \quad (2.2)$$

Darüber hinaus sagte Josephson korrekt voraus, dass eine Spannungsdifferenz V zwischen den Supraleitern zu einer zeitlich variierenden Phasendifferenz gemäß der zweiten (AC-) Josephson-Gleichung führt:

$$\frac{d\varphi(\vec{r})}{dt} = \frac{2e}{\hbar} V. \quad (2.3)$$

Nach Gleichung 2.3 bewirkt die zeitlich variierende Phasendifferenz einen zusätzlichen Wechselstrom der Frequenz $\omega_J = 2eV/\hbar$. Die Frequenz des Wechselstroms ist also direkt proportional zur angelegten Spannung. Die charakteristische Frequenz $f_J = \omega_J/2\pi$ wird Josephson-Frequenz genannt und ist

$$f_J \simeq 483,6 \frac{\text{THz}}{\text{V}} V. \quad (2.4)$$

Die Phasenverschiebung $\varphi(\vec{r})$ ist eine Funktion des Vektorpotentials $\vec{A}(\vec{r})$ gemäß

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_1 - \varphi_2 - \frac{2\pi}{\Phi_0} \oint \vec{A} d\vec{l}, \quad (2.5)$$

wobei das Pfadintegral entlang einer geschlossenen Kontur, die den Bereich des eindringenden magnetischen Flusses umschließt, zu berechnen ist. Φ_0 ist das elementare Flussquant und φ_1 bzw. φ_2 sind die Phasen der einzelnen supraleitenden Elektroden. Aus Gleichung 2.5 wird deutlich, dass ein angelegtes Magnetfeld die Phasendifferenz der Wellenfunktionen der Supraleiter beeinflusst. Dieser Effekt hat eine starke Magnetfeldabhängigkeit des kritischen Stromes I_c zur Folge. Nimmt man einen homogenen, rechteckigen, kurzen Josephsonkontakt an, der von einem homogenen, parallel zur Kontaktebene orientierten Magnetfeld durchdrungen wird (Abbildung 2.7), so kann der kritische Strom durch Integration von Gleichung 2.5 berechnet werden. Es ergibt sich folgender Ausdruck³:

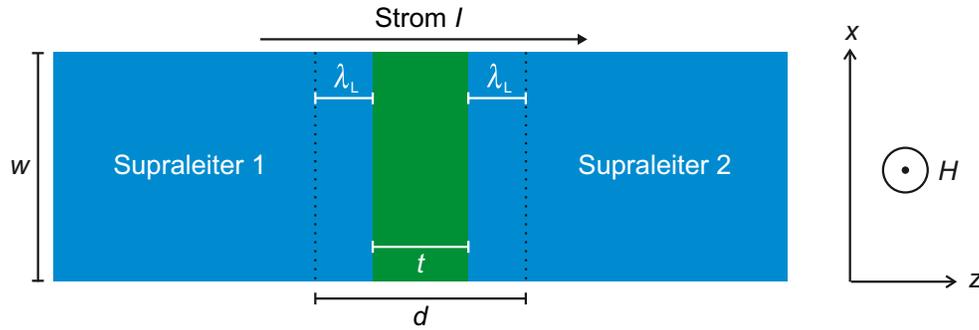


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des Querschnitts eines Supraleiter/Isolator/Supraleiter-Josephsonkontakts. Der Josephsonkontakt wird von einem Magnetfeld H durchdrungen, das aus der Zeichenebene heraus zeigt. Die Eindringtiefe des Feldes in den Supraleiter wird mit der London-Eindringtiefe λ_L abgeschätzt, die Dicke der isolierenden Barriere ist t .

$$I_c(\Phi) = I_c(0) \left| \frac{\sin(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0})}{\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}} \right|. \quad (2.6)$$

Dabei ist $I_c(0) = J_c F$, wobei F die Fläche des Kontakts darstellt. Gleichung 2.6 ist mathematisch äquivalent zu dem Ausdruck, der die Beugung am Einfachspalt in der Optik beschreibt. Eine grafische Darstellung von I_c als Funktion des magnetischen Flusses Φ entsprechend Gleichung 2.6 („Fraunhofermuster“) ist in Abbildung 2.8 gezeigt.

Abweichungen von der beschriebenen idealisierten $I_c(H)$ -Abhängigkeit treten z. B. bei Josephsonkontakten auf, deren Länge w größer als $4\lambda_J$ ist. Die Josephson-Eindringtiefe λ_J ist ein Maß für die Eindringtiefe magnetischen Flusses in den Josephsonkontakt und ist definiert als $\lambda_J = (\Phi_0/2\pi\mu_0 j_c d)^{1/2}$, wobei $d = t + 2\lambda_L$ die effektive Breite des Kontakts und μ_0 die Permeabilität des Vakuums bezeichnen. In langen Josephsonkontakten spielt das Eigenfeld der Supraströme eine wichtige Rolle, das so groß werden kann, dass selbst ohne *äußeres* Magnetfeld I_c teilweise unterdrückt ist.

Ein weiterer Effekt, der zu Abweichungen führen kann, ist magnetischer Fluss, der im Josephsonkontakt gepinnt ist. Dieser Fluss kann von einem externen Feld oder vom Transportstrom stammen, muss aber von Eigenfeldern unterschieden werden. Dieser Effekt kann auch bei Kontakten mit $w < 4\lambda_J$ auftreten. Bei ungleichmäßiger Strom- oder Feldverteilung kann das Fraunhofermuster auch asymmetrisch werden.

³Es wird vorausgesetzt, dass die supraleitenden Elektroden aus dem gleichen Material bestehen und dass $J_c(\vec{r})$ in dem betrachteten Bereich klein genug ist, um die vollständige Abschirmung des Eigenfeldes annehmen zu können. Ist dies erfüllt, kann in guter Näherung der Einfluss des magnetischen Feldes auf die supraleitenden Elektroden vernachlässigt werden. Die Eindringtiefe des Magnetfeldes λ wird mit der Londonschen Eindringtiefe λ_L angenähert (clean limit).

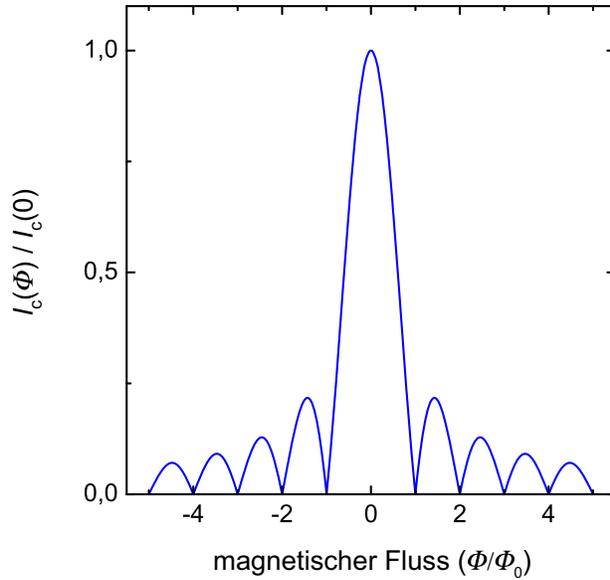


Abb. 2.8: Nach Gleichung 2.6 berechnete $I_c(\Phi)$ -Charakteristik eines idealen Josephsonkontaktes.

RCSJ-Modell

Im letzten Abschnitt wurde angenommen, dass der gesamte Strom durch den Josephsonkontakt von Cooper-Paaren getragen wird. Im allgemeineren Fall können aber auch andere Typen von Strömen fließen, wie z. B. Verschiebungsströme, Quasiteilchen-Tunnelströme und eventuell Leitungsstrom, falls die Barriere nicht perfekt isolierend ist. Diese Einflüsse sind in der Beschreibung durch das RCSJ-Modell (resistively and capacitively shunted junction) berücksichtigt. In diesem Modell wird der Josephsonkontakt als Parallelschaltung eines idealen Josephsonkontaktes, eines konstanten Widerstandes R_n (in einer allgemeineren Analyse wird der Widerstand als spannungsabhängig angenommen) und eines Kondensators mit Kapazität C beschrieben. Das entsprechende Ersatzschaltbild ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Die wichtigsten Vereinfachungen des RCSJ-Modells sind, dass der Widerstand R_n als konstant angenommen wird und dass jegliche Ortsabhängigkeit der Kontaktparameter innerhalb des Josephsonkontaktes vernachlässigt werden (entspricht einem Punktkontakt). Der durch die Ersatzschaltung fließende Strom I beträgt

$$I = I_J + I_{R_n} + I_w = I_c \sin \varphi + \frac{V}{R_n} + C\dot{V}, \quad (2.7)$$

wobei mit I_J , I_{R_n} und I_w die über den Josephsonkontakt, den Widerstand und die Kapazität fließenden Ströme bezeichnet sind. Mit Hilfe der zweiten Josephsgleichung (Gleichung 2.3), kann die Spannung durch die zeitliche Ableitung der Phasendifferenz φ ausgedrückt werden:

$$I = I_c \sin \varphi + \frac{\Phi_0}{2\pi R_n} \dot{\varphi} + \frac{C\Phi_0}{2\pi} \ddot{\varphi} \quad (2.8)$$

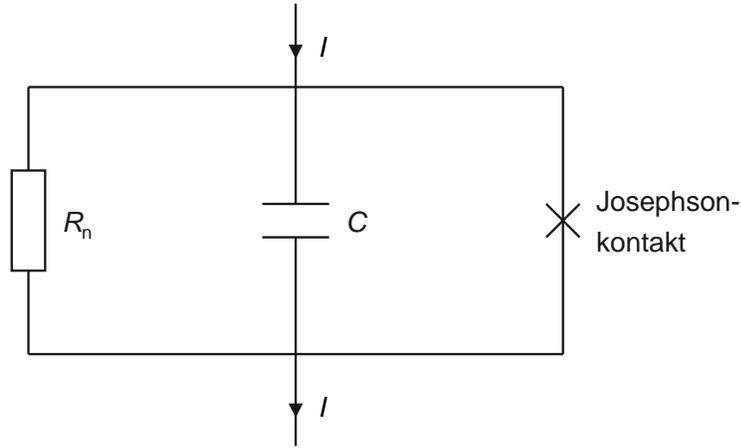


Abb. 2.9: Ersatzschaltbild eines Josephsonkontaktes im RCSJ-Modell: Parallelschaltung eines idealen Josephsonkontaktes, eines ohmschen Widerstandes R_n und einer Kapazität C .

Durch Einführung des Steward-McCumber-Parameters β_c und der charakteristischen Zeitkonstante des idealen Josephsonkontakts τ_J

$$\beta_c = \frac{2\pi I_c R_n^2 C}{\Phi_0} \quad , \quad \tau_J = \frac{2\pi I_c R_n t}{\Phi_0} \quad (2.9)$$

und durch die Substitution $i = I/I_c$ kann Gleichung 2.8 dimensionslos dargestellt werden:

$$i = \sin \varphi + \frac{d\varphi}{d\tau_J} + \beta_c \frac{d^2\varphi}{d^2\tau_J}. \quad (2.10)$$

Die Lösungen dieser Differentialgleichung zweiter Ordnung besitzen komplizierte Zeitabhängigkeiten. In der folgenden Diskussion werden diese Zeitabhängigkeiten vernachlässigt und ein Mittelwert für die Spannung angenommen, der durch die zweite Josephsongleichung gegeben ist:

$$V = \langle V \rangle = \left\langle \frac{d\varphi}{dt} \right\rangle \frac{\hbar}{2e} \quad (2.11)$$

Für kleine Ströme $I \leq I_c$ existiert eine Lösung, die der ersten Josephsongleichung entspricht: $I = I_c \sin \varphi$. Dies ist die Lösung für $V = 0$. Im anderen Extremfall ($I \gg I_c$) wird der Ausdruck $I_c \sin \varphi$ vernachlässigbar klein und man bekommt mit Hilfe von Gleichung 2.3 die Lösung für konstante Spannung $I = V/R_n$ mit $dV/dt = 0$. Die Situation ist komplexer, falls der Betrag des getriebenen Stroms vergleichbar mit dem Betrag des kritischen Stroms I_c ist.

Tritt diese Situation ein, sind zwei Fälle besonders aufschlussreich:

1. $C \approx 0 \Rightarrow \beta_c \ll 1$:

Dann ist $i \approx \sin \varphi + \frac{d\varphi}{d\tau_J}$. Diese Gleichung kann analytisch gelöst werden. In diesem überdämpften Fall gibt es keine Hysterese in der $V(I)$ -Charakteristik (s. Abbildung 2.10(a)). Die Lösungen sind

$$\begin{aligned} V &= 0 && \text{für } I < I_c, \\ V &= R_n \sqrt{I^2 - I_c^2} && \text{für } I > I_c, \\ V &\approx R_n I && \text{für } I \gg I_c. \end{aligned}$$

2. $\beta_c > 1$:

In diesem schwach gedämpften Fall gibt es eine Hysterese. Wird I_c erreicht, so springt die Spannung auf den Wert $V = R_n I$ und folgt dann einem ohmschen Verhalten. Bei einer anschließenden Reduktion des getriebenen Stromes I bleibt der Kontakt im resistiven Zustand, bis $I_{c,\min}$ erreicht wird. Dieser Fall ist in Abbildung 2.10(b) gezeigt. Die Hysterese nimmt dabei mit wachsendem β_c zu.

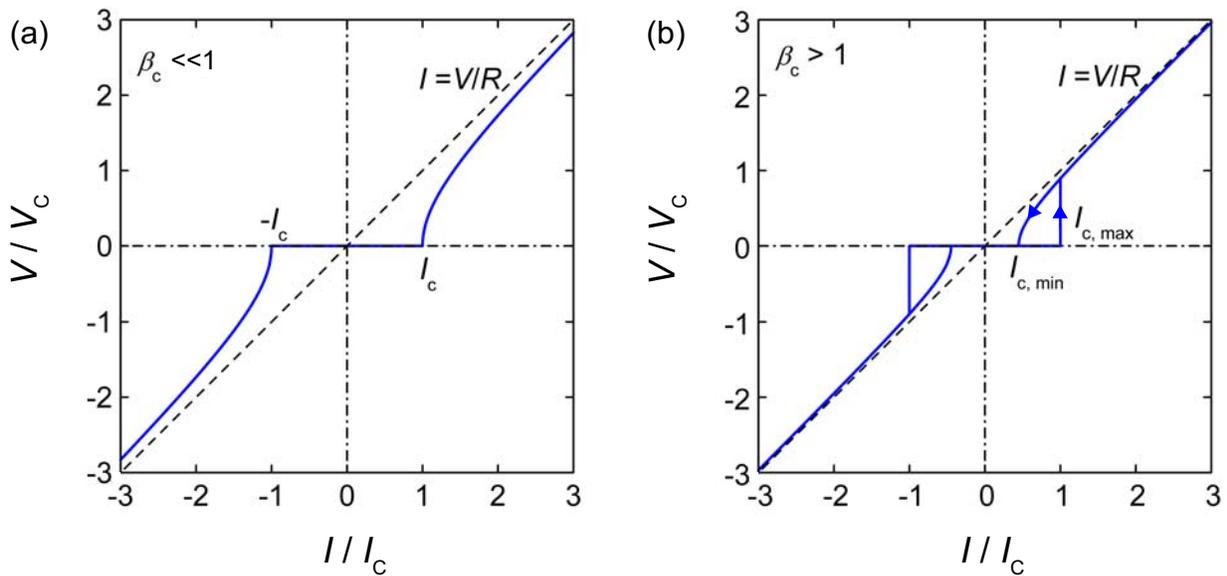


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der $V(I)$ -Kennlinien von Josephsonkontakten (a) im überdämpften Fall ($\beta_c \ll 1$) und (b) im schwach gedämpften Fall ($\beta_c > 1$).

In diesem Kapitel wurden grundlegende Eigenschaften der Supraleiter, Hochtemperatursupraleiter und des Materials $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ besprochen. Im nächsten Kapitel stehen Korngrenzen in Hochtemperatursupraleitern im Vordergrund, die die physikalischen Eigenschaften der Hochtemperatursupraleiter in entscheidender Art beeinflussen können.

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

Korngrenzen beeinflussen die Eigenschaften zahlreicher Materialien in entscheidender Art und Weise. In metallischen Werkstoffen z. B. stellen sie Hindernisse für die Bewegung von Versetzungen dar und werden aufgrund dieser Eigenschaft für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eingesetzt. Korngrenzen in Solarzellen (Abbildung 3.1) führen meistens, vor allem durch Erhöhung der Ladungsträgerrekombinationsrate, zu einer Verringerung des Wirkungsgrads.

Korngrenzen in Hochtemperatursupraleitern können eine starke Reduktion der kritischen Stromdichte zur Folge haben. Aufgrund dieser Eigenschaft sind sie ein zentraler Ansatzpunkt für die Optimierung von Bandsupraleitern. Die genaue Wirkung verschiedener Korngrenzentypen auf die kritische Stromdichte von Hochtemperatursupraleitern ist das Hauptthema dieses Kapitels. Dazu werden die Ergebnisse früherer Forschungsarbeiten zusammengefasst und diskutiert. Zuvor werden Grundlagen der Klassifikation und Mikrostruktur von Korngrenzen besprochen und eine der wichtigsten Techniken zur Untersuchung von Korngrenzen, die Bikristalltechnik, vorgestellt. Den Abschluss dieses Kapitels bildet ein kurzer Abschnitt über Ursachen der J_c -Unterdrückung durch Korngrenzen in Hochtemperatursupraleitern und ein Absatz über die Korngrenzendotierung, mittels derer die kritische Stromdichte dieser Korngrenzen erhöht werden kann.

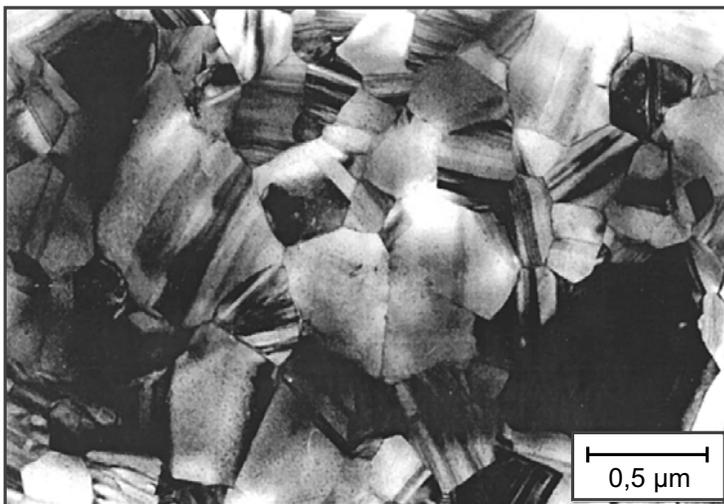


Abb. 3.1: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (Draufsicht) einer CdTe/CdS-Solarzelle (aus Ref. [71]). Das Korngrenzenetzwerk der Solarzelle ist deutlich zu erkennen.

3.1 Klassifikation

Eine Korngrenze ist eine Grenzfläche, an der zwei Einkristalle unterschiedlicher kristallografischer Orientierung aufeinander treffen. Im dreidimensionalen Raum benötigt man zur mathematischen Definition von Korngrenzen acht geeignet gewählte Parameter. Für die Wahl der Parameter bieten sich z. B. die drei Eulerwinkel für die Orientierungsbeziehung der angrenzenden Kristalle, zwei zusätzliche Winkel zur Festlegung der Lage der Korngrenzebenenormalen bezüglich des Kristallgitters eines der angrenzenden Einkristalle und schließlich die drei Komponenten eines Translationsvektors an. Anschaulicher jedoch ist z. B. die Beschreibung der Korngrenzen durch Angabe des Korngrenzenwinkels θ und der Orientierung der Einkristall-Drehachsen bezüglich der Korngrenzebene. Die Korngrenzebene ist hierbei als die Ebene definiert, in der sich die Kristallgitter der Einkristalle treffen. Ist die Drehachse parallel zur Korngrenzebene, so spricht man von Kippkorngrenzen. Ist hingegen die Drehachse senkrecht zur Korngrenzebene, so spricht man von Drehkorngrenzen.

Bei dieser Einteilung muss noch festgelegt werden, ob es sich um eine symmetrische oder asymmetrische Korngrenze handelt. Bei symmetrischen Korngrenzen liegen die Drehachsen der Einkristalle antiparallel und die Drehwinkel beider Einkristalle sind gleich. In allen anderen Fällen sind die Korngrenzen asymmetrisch. Vier grundlegende Typen symmetrischer Korngrenzen sind in Abbildung 3.2 gezeigt.

Die Korngrenzen in Realkristallen, insbesondere bei Bandsupraleitern, sind meistens Mischformen verschiedener Korngrenzentypen und enthalten damit sowohl Kipp- als auch Drehkomponenten. Es ist daher von grundlegender Bedeutung, zumindest die genaue Wirkung der einzelnen Korngrenzentypen auf die kritische Stromdichte zu kennen. Der Grund hierfür ist zum einen, dass bei der Herstellung von Bandsupraleitern entweder die in-plane-Kornausrichtung oder die out-of-plane-Kornausrichtung bevorzugt werden kann. Zum anderen lassen sich etwaige grundlegende Mechanismen, die zur J_c -Reduktion bei den einzelnen Korngrenzentypen führen, einfacher an reinen Korngrenzentypen identifizieren. Aus Messungen an Mischkorngrenzen lassen sich kaum Rückschlüsse auf die J_c -Reduktionen der einzelnen Missorientierungskomponenten ziehen.

3.2 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur von Korngrenzen in Hochtemperatursupraleitern wurde in zahlreichen Arbeiten mit verschiedenen Methoden untersucht. Dabei haben sich z. B. die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, STEM) und die Rasterkraftmikroskopie (AFM) als besonders nützlich erwiesen. In diesem Abschnitt werden die für die vorliegende Arbeit rele-

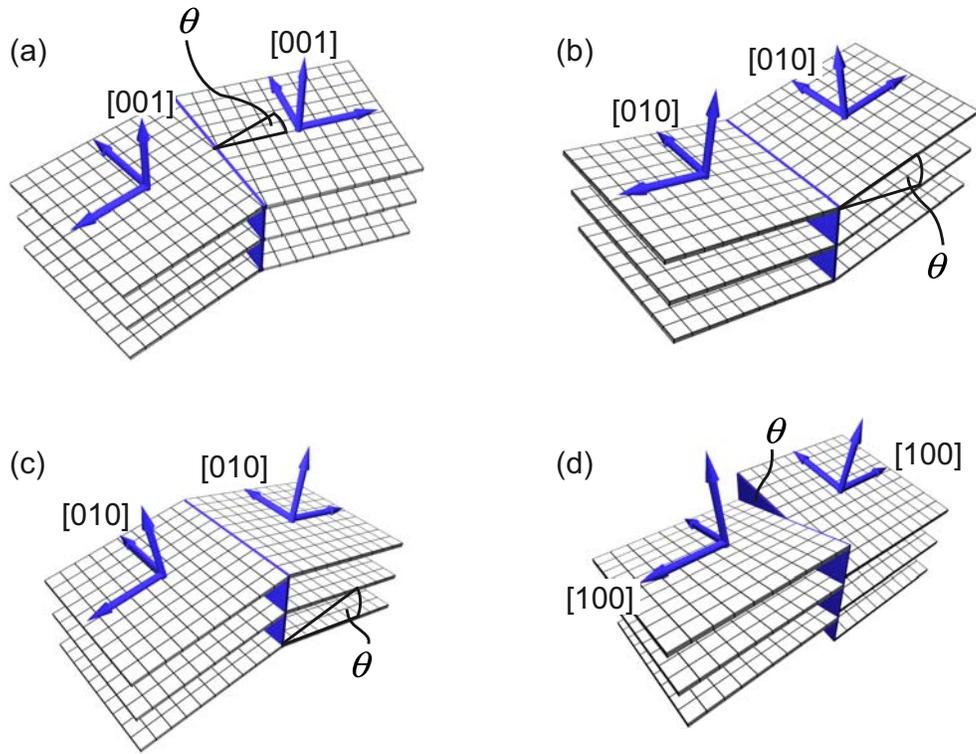


Abb. 3.2: Schematische Darstellungen von (a) [001]-Kippkorn­grenzen, (b) [010]-Kippkorn­grenzen (Taltyp), (c) [010]-Kippkorn­grenzen (Dachtyp) und (d) [100]-Drehtkorn­grenzen in einem kubischen Materialsystem. Die Missorientierung der in (a) dargestellten Korn­grenze wird als in-plane, und die Missorientierungen der anderen Korn­grenzen als out-of-plane bezeichnet. Die Korn­grenzenwinkel θ sind ebenfalls eingezeichnet.

vanten Ergebnisse kurz zusammengefasst. Als erstes wird auf die wohlbekannt­e Mikrostruktur der [001]-Kippkorn­grenzen eingegangen. Anschließend werden die in einer wesentlich geringeren Zahl von Arbeiten untersuchten Mikrostrukturen der anderen Korn­grenzentypen besprochen. Für weiterführende Informationen sei auf [72–74] und die enthaltenen Referenzen verwiesen. Die Missorientierung der angrenzenden Kristallgitter führt bei Kleinwinkelkorn­grenzen zur Bildung räumlich getrennter, äquidistanter Versetzungen. Der Abstand der Versetzungen D wird durch die Frank-Formel [75]

$$D = |\vec{b}|/2 \sin(\theta/2) \approx |\vec{b}|/\theta \quad (3.1)$$

beschrieben, wobei \vec{b} den Burgers-Vektor bezeichnet. Die Gültigkeit der Frank-Formel wurde in zahlreichen Arbeiten an [001]-Kippkorn­grenzen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) bestätigt. Abbildung 3.3 zeigt Großwinkel-annulare Dunkelfeld-STEM-Messungen (HAADF STEM-

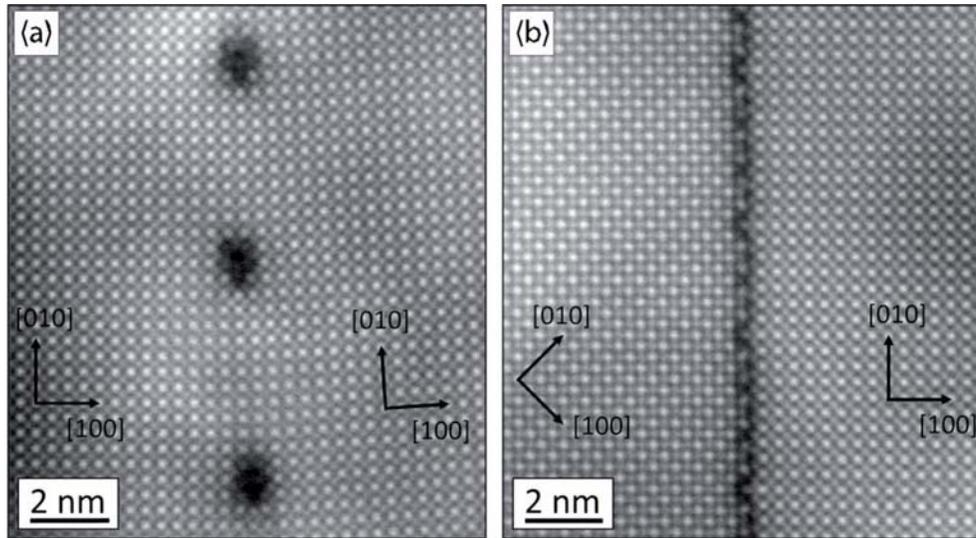


Abb. 3.3: Großwinkel- annulare Dunkelfeld- STEM-Messungen (a) einer 4° - und (b) einer 45° - $[001]$ -Kippkorngrenze von SrTiO_3 -Bikristallen. Die Blickrichtung auf die Proben entspricht der $[001]$ -Richtung (aus Ref. [76]).

Messungen), in denen die Versetzungsstrukturen einer $4,2^\circ$ - $[001]$ -Kippkorngrenze und einer $45,2^\circ$ - $[001]$ -Kippkorngrenze sehr gut zu erkennen sind. Die Kleinwinkelkorngrenze (Abbildung 3.3(a)) weist die für Kleinwinkel- $[001]$ -Kippkorngrenzen typische Versetzungsstruktur auf. Diese besteht aus einzelnen, regelmäßig angeordneten, in $[001]$ -Richtung orientierten Stufenversetzungen, zwischen denen die Kristallstruktur nahezu ungestört vorliegt. Der gemessene mittlere Versetzungsabstand von $5,2 \pm 0,1$ nm ist konsistent mit dem theoretischen Wert von 5,3 nm, der mit Hilfe des Korngrenzenwinkels von $4^\circ \pm 0,1^\circ$ nach der Frank-Formel berechnet wurde. Eine schematische Darstellung der Versetzungsstruktur symmetrischer $[001]$ -Kipp-Kleinwinkelkorngrenzen ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Die Mikrostruktur der Korngrenzen ändert sich grundlegend, wenn der Korngrenzenwinkel einen von der exakten Gitterstruktur des vorliegenden Stoffes abhängigen kritischen Wert übersteigt. Für

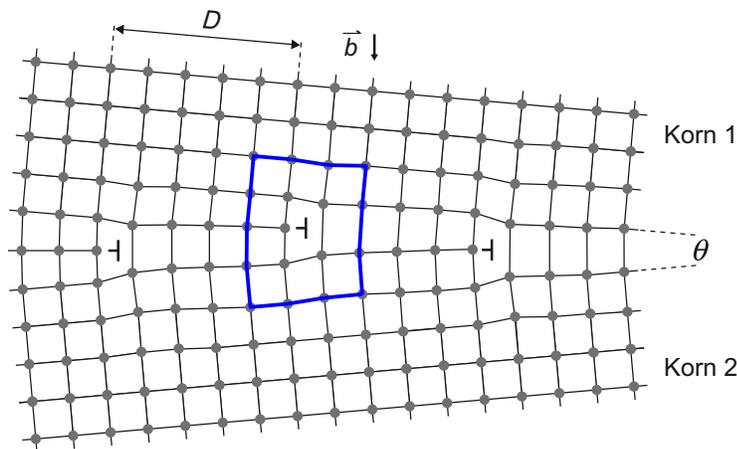


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Versetzungsstruktur einer symmetrischen $[001]$ -Kipp- Kleinwinkelkorngrenze in einem einfach kubischen Material. Um die Versetzung in der Mitte des Bildes ist der Burgers-Umlauf eingezeichnet (blaue Linie), durch den der Burgers-Vektor \vec{b} definiert wird (nach Ref. [74, 77]). Der mittlere Versetzungsabstand ist mit D bezeichnet.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -[001]-Kippkorngrenzen liegt dieser kritische Wert bei etwa 10° [78, 79]. Da die Verspannungszonen ab diesem Winkelbereich erheblich überlappen, steigt die Korngrenzenenergie dieser so genannten Großwinkelkorngrenzen nicht mehr linear mit dem Korngrenzenwinkel an. Dieser Effekt führt zur Bildung einer kontinuierlichen Zone an der Korngrenze, in der die Kristallstruktur stark gestört ist. Diese Zone ist in Abbildung 3.3(b) gut als Linie geringerer ADF-Intensität zu erkennen.

Mittels verschiedener Messmethoden wie z. B. Elektronen-Energieverlustspektroskopie¹ (s. z. B. [73, 76, 81]) (EELS) und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) [82] konnte gezeigt werden, dass die chemische Zusammensetzung z. B. von SrTiO_3 -Korngrenzen deutlich von der Zusammensetzung im Volumen des Materials abweicht. Die gefundene Stöchiometrie der Korngrenzen weist dabei ein verändertes Ti/Sr-Verhältnis [73, 76, 81] und ein Sauerstoffdefizit [82] auf.

Bei Korngrenzen in Hochtemperatursupraleitern wurden z. B. mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), EELS und TEM ebenfalls Abweichungen der Stöchiometrie gefunden. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen besitzen dabei typischerweise einen Kupfer-Überschuss (s. Ref. [72] und enthaltene Referenzen). Auch könnten zusätzliche Sauerstofffehlstellen an den Korngrenzen auftreten. Die genaue Anzahl dieser Fehlstellen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen ist allerdings nur schwer messbar, da der Sauerstoff in diesen Korngrenzen eine sehr große Mobilität besitzt. Deshalb können Sauerstofffehlstellen in den Korngrenzen leicht durch die Messung selbst erzeugt werden [83]. In EELS-Messungen von Song *et al.* [84] konnte deshalb, obwohl besonders geringe Strahlströme verwendet wurden, nur eine obere Grenze für die Zahl dieser Fehlstellen festgelegt werden. Damit schlossen diese Messungen aber zumindest die Präsenz einer großen Zahl von Sauerstofffehlstellen in den untersuchten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen aus.

Aufgrund der stark gestörten Kristallstruktur und der veränderten chemischen Zusammensetzung können Hochtemperatursupraleiter direkt an einer Korngrenze in den normalleitenden oder sogar isolierenden Zustand übergehen. Deshalb sind Großwinkelkorngrenzen in Hochtemperatursupraleitern typischerweise Josephsonkontakte, d. h. die supraleitenden Körner sind über die Korngrenze nur schwach gekoppelt (s. Abschnitt 2.3). Dies verdeutlicht, dass Korngrenzen die Transporteigenschaften von Hochtemperatursupraleitern entscheidend beeinflussen können. Die Ursachen für die Reduktion der kritischen Stromdichte durch Korngrenzen werden im Abschnitt 3.5 näher erläutert.

In einfach kubischen Materialsystemen erwartet man aufgrund von Symmetrieüberlegungen bei den [010]-Kippkorngrenzen eine ähnliche Versetzungsstruktur wie bei den [001]-Kippkorngrenzen. Ein entscheidender Unterschied zwischen den Versetzungsstrukturen besteht allerdings darin, dass die Kerne der Stufenversetzungen bei den [010]-Kippkorngrenzen in $\langle 010 \rangle$ -Richtung, und nicht in $\langle 001 \rangle$ -Richtung orientiert sind. Deshalb stoßen die Verset-

¹Für eine Beschreibung der EELS-Messmethode s. z. B. Ref. [80].

zungskerne der [010]-Kippkorngrenzen, im Gegensatz zu den Versetzungskernen der [001]-Kippkorngrenzen praktisch nie durch die Oberfläche der Bikristalle, die für die Filmherstellung benutzt wird. Aufgrund dieser Tatsache könnte man bei den [010]-Kippkorngrenzen eine regelmäßigeren Oberflächenstruktur als bei den [001]-Kippkorngrenzen erwarten. Erste an diesem Korngrenzentyp durchgeführte Untersuchungen lassen diese Vermutung plausibel erscheinen [40, 85, 86].

Die Versetzungsstruktur der SrTiO_3 -[100]-Drehkorngrenzen ist komplexer als die der bislang besprochenen Korngrenzen und wesentlich schwieriger zu visualisieren, da sie zwei Sätze senkrecht zueinander stehender $\langle 001 \rangle$ -Schraubenversetzungen enthält. Die Versetzungskerne der Schraubenversetzungen sind dabei in [001]-Richtung und [010]-Richtung der Bikristalle orientiert. Für eine detaillierte Diskussion sei auf [87, 88] und die darin enthaltenen Referenzen verwiesen.

3.3 Untersuchungsmethoden

Um den Einfluss der verschiedenen Korngrenzentypen auf die kritische Stromdichte der Hochtemperatursupraleiter zu verstehen ist es nötig, einzelne wohldefinierte Korngrenzen zu untersuchen. Da fast alle Korngrenzen in polykristallinen Proben gemischten Charakter besitzen, ist es nahezu unmöglich die grundlegenden Eigenschaften der verschiedenen Korngrenzentypen aus Messungen an solchen Proben zu erschließen. Die Bikristalltechnik wurde entwickelt, um dieses Problem zu lösen [89–92]. Sie eignet sich hervorragend für die Herstellung und Untersuchung wohldefinierter Korngrenzen in dünnen Filmen aus Hochtemperatursupraleitern und ist deshalb eine der am häufigsten eingesetzten Techniken zu deren Erforschung.

Die Bikristalltechnik nutzt Substrate, die aus zwei unter einem bestimmten Winkel zusammengesinterten Einkristallen bestehen (Abbildung 3.5). Wird auf diesem Bikristallsubstrat ein Material epitaktisch abgeschieden, so überträgt sich die Korngrenze des Bikristalls in die wachsende Schicht. Durch die kristallografische Orientierung der Einkristalle beim Zusammensintern wird der Typ der Korngrenze festgelegt. Diese Technik ermöglicht somit die Herstellung der verschiedenen Korngrenzentypen mittels Standardbeschichtungsverfahren. Bikristallsubstrate mit [001]-Kippkorngrenzen werden seit einigen Jahren industriell hergestellt und sind für Standardwinkel- und Orientierungen kommerziell erhältlich. Bikristalle mit kleinen Korngrenzenwinkeln und anderen Orientierungen waren allerdings bislang kaum oder gar nicht kommerziell verfügbar. Ein wichtiger technischer Grund hierfür war die unzureichende Präzision bei der schwierigen Ausrichtung der Einkristalle während des Zusammensinterns. Dieses Problem wurde von der Firma Furuuchi [93] gelöst. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Furuuchi-Bikristalle mit Korngrenzenwinkeln $\theta \lesssim 8^\circ$ für [001]-Kipp-, [010]-Kipp- (Taltyp und Dachtyp) sowie [100]-Drehorientierung erworben. Die

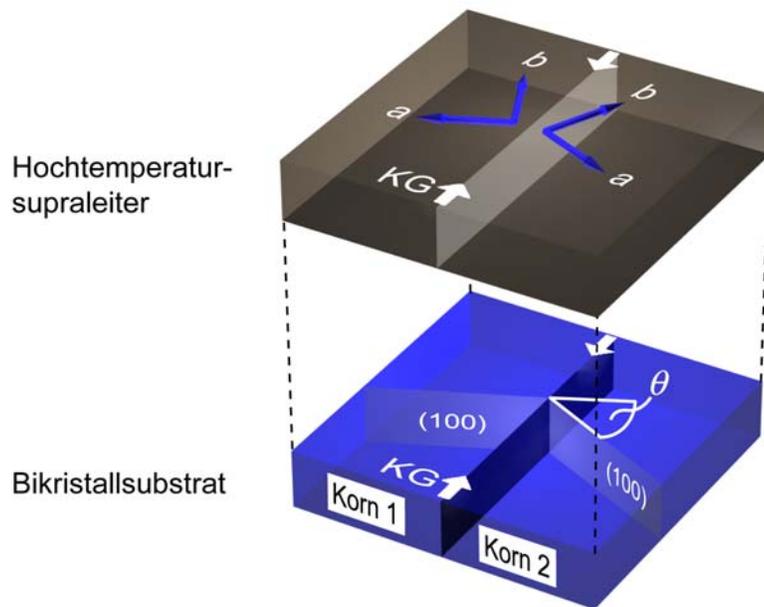


Abb. 3.5: Prinzipskizze der Bikristalltechnik für Hochtemperatursupraleiter (nach Ref. [72]). In dem gezeigten Beispiel sind die kristallografischen Ausrichtungen der Körner eines supraleitenden Films und eines Bikristallsubstrats im Fall einer symmetrischen [001]-Kippkorngrenze angedeutet. Die Position der Korngrenze (KG) mit Korngrenzenwinkel θ ist mit weißen Pfeilen gekennzeichnet. Durch epitaktisches Wachstum übernimmt der supraleitende Film die Missorientierung der Körner des Substrates. Dadurch wird in dem Film eine Korngrenze vorgegebenen Missorientierungstyps und Korngrenzenwinkels erzeugt.

enge Staffelung der Korngrenzenwinkel (2° , 4° , 6° und 8°) ermöglichte die Untersuchung des technisch relevanten Kleinwinkelbereichs mit hoher Auflösung. Zusätzlich zu diesen Substraten wurden einige Substrate mit größeren Korngrenzenwinkeln erworben, um die Konsistenz der Messergebnisse mit bereits publizierten Ergebnissen optimal überprüfen zu können.

3.4 Das Korngrenzenproblem der Hochtemperatursupraleiter

Im folgenden Abschnitt wird der aktuelle Stand der Forschung in Bezug auf das Korngrenzenproblem der Hochtemperatursupraleiter erläutert. Dabei wird vor allem auf den Einfluss verschiedener Korngrenzentypen auf die kritische Stromdichte dünner $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme eingegangen. Zunächst werden hauptsächlich [001]-Kippkorngrenzen behandelt, während anschließend die Eigenschaften der Korngrenzen mit out-of-plane-Orientierungen im Vordergrund stehen.

Wie Bednorz und Müller bereits in ihren ersten Veröffentlichungen über Hochtemperatursupraleiter [11, 12] vermuteten, limitieren Korngrenzen grundsätzlich die kritische Stromdichte polykristalliner Hoch- T_c -Proben. Diese Vermutung wurde von Dimos *et al.* 1988 [90] und Mannhart *et al.* 1989 [94] durch Untersuchungen an einzelnen bikristallinen Korngrenzen bestätigt. In den nächsten Jahren folgten zahlreiche weitere Experimente [38–41, 78, 92, 95–101], in denen die Winkelabhängigkeit des kritischen Stromes von [001]-Kippkorngrenzen untersucht wurde. Für andere, als die [001]-Missorientierung, gibt es allerdings nur wenige publizierte Messungen.

In einer ersten Zusammenstellung von Daten, die 1996 von Hilgenkamp *et al.* [102] veröffentlicht wurde (Abbildung 3.6), zeigten [001]-Kippkorngrenzen, [010]-Kippkorngrenzen und [100]-Drehkorngrenzen im Rahmen der beträchtlichen Streuung der Daten vergleichbares Verhalten. Der allgemeine Trend dieser bei $T = 4,2$ K gemessenen $J_c(\theta)$ -Daten wurde von Hilgenkamp *et al.* mit der Exponentialfunktion $J_c(\theta) \approx J_{c,0} \times \exp(-\theta/5,6^\circ)$ angenähert. Die kritische Stromdichte im Korn $J_{c,0}$ betrug dabei durchschnittlich $J_{c,0} \approx 2 \times 10^7$ A/cm². Die gefundene exponentielle $J_c(\theta)$ -Abhängigkeit hat zur Folge, dass bereits eine Korngrenze mit $\theta = 13^\circ$ die kritische Stromdichte um etwa eine Größenordnung reduziert. Dieser Effekt erklärt die geringen J_c -Werte der ersten, gesinterten Drähte aus Hochtemperatursupraleitern, die sowohl Klein- als auch Großwinkelkorngrenzen aller Orientierungen enthielten. Die starke Reduktion der kritischen Stromdichte durch Korngrenzen wird als „Das Korngrenzenproblem der Hochtemperatursupraleiter“ bezeichnet. Dabei wurde bei allen Hoch- T_c -Supraleitern, wie z. B. $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ und $\text{Tl}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, bei denen die kritische Stromdichte von Korngrenzen untersucht

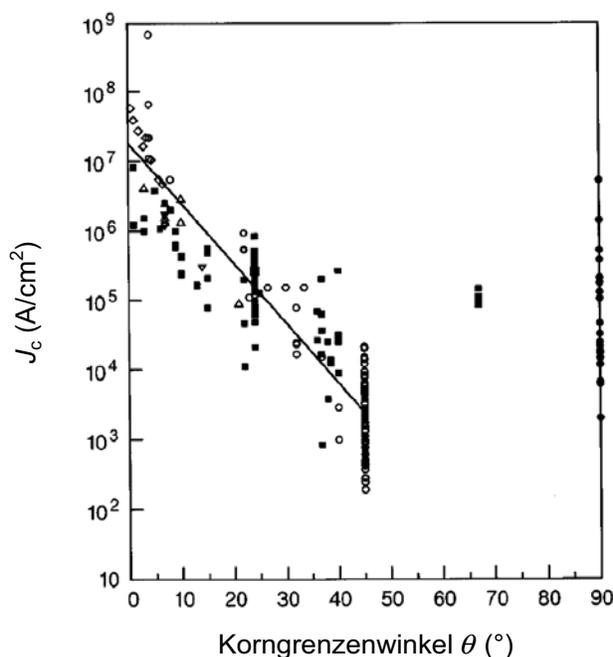


Abb. 3.6: Zusammenstellung von Messdaten zur Abhängigkeit der kritischen Stromdichte J_c vom Korngrenzenwinkel θ bei verschiedenen Korngrenzentypen nach Hilgenkamp *et al.* [102]. Die Daten wurden bei 4,2 K gemessen oder aus den bei 77 K gemessenen Werten extrapoliert. Die gezeichnete Gerade entspricht einem exponentiellen Verlauf und soll den Trend der Daten verdeutlichen. Daten symmetrischer [001]-Kippkorngrenzen sind als ausgefüllte Quadrate bzw. ausgefüllte Kreise, asymmetrischer [001]-Kippkorngrenzen als leere Kreise, symmetrischer [010]-Kippkorngrenzen als nach oben zeigende Dreiecke und symmetrischer [100]-Drehkorngrenzen als nach unten zeigende Dreiecke gezeichnet. Daten von Korngrenzen polykristalliner Filme sind als Rauten dargestellt.

wurde, ein ähnliches Verhalten wie bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ gefunden (s. S. 499 f. in Ref. [72]). Das Korngrenzenproblem der Hochtemperatursupraleiter ist die Ursache dafür, dass bei der Produktion von Hoch- T_c -Drähten Großwinkelkorngrenzen vermieden werden müssen. Dies wird durch die Anwendung aufwändiger Verfahren wie z. B. powder-in-tube (PIT), ion-beam-assisted-deposition (IBAD) und rolling-assisted-biaxially-textured-substrates (RA-BiTS) erreicht, die in Abschnitt 4.2 vorgestellt werden.

Außer den Einflüssen des Korngrenzenwinkels und des Missorientierungstyps auf die kritische Stromdichte wurde auch noch untersucht, ob symmetrische [001]-Kippkorngrenzen sich anders als asymmetrische [001]-Kippkorngrenzen verhalten. Im Rahmen der Streuung der Daten wurde für Kleinwinkelkorngrenzen eine geringe systematische Abweichung zwischen den beiden Korngrenzenarten gefunden. Die kritische Stromdichte symmetrischer Korngrenzen ist demnach geringfügig höher als die kritische Stromdichte asymmetrischer Korngrenzen ([99, 103–105]).

Bei der Interpretation der von Hilgenkamp *et al.* zusammengestellten Messdaten muss berücksichtigt werden, dass diese eine beträchtliche Streuung von etwa zwei Größenordnungen besitzen. Von den Autoren wurde unterschiedliche Filmqualität für einen Teil dieses Effektes verantwortlich gemacht. Dies erscheint plausibel, da die in späteren Arbeiten publizierten Korngrenzendaten meistens eine deutlich geringere Streuung aufweisen. Die J_c -Werte der Körner aktueller Arbeiten sind außerdem meistens vergleichbar mit den höchsten J_c -Werten der frühen Arbeiten. Es ist also nahe liegend zu vermuten, dass durch Optimierung der Herstellungsverfahren mittlerweile einige Gruppen reproduzierbar Proben guter Qualität herstellen können.

In einigen späteren Arbeiten wurde auch der Einfluss der Korngrenzen auf die kritische Stromdichte bei der für technische Anwendungen wichtigeren Temperatur von 77 K untersucht. Zusammenstellungen einiger dieser neueren, an [001]-Kippkorngrenzen durchgeführten J_c -Messungen [38–41, 78, 101] sind in den Abbildungen 3.7(a) (77 K) und 3.7(b) (4,2 K) gezeigt. Um eine gute Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten wurden in die Grafik nur Messdaten bikristalliner, symmetrischer Korngrenzen aufgenommen. Es zeigt sich, dass auch mit diesen Daten ein exponentieller Abfall von J_c mit dem Korngrenzenwinkel konsistent ist. Es ergibt sich für die höchsten J_c -Werte folgende Funktion: $J_c(\theta) \approx 5 \times 10^7 \text{ A/cm}^2 \times \exp(-\theta/5,5^\circ)$. Die neueren Messdaten weisen mit etwa einer Größenordnung (4,2 K) bzw. 1,5 Größenordnungen (77 K) eine deutlich geringere Streuung auf, als die von Hilgenkamp *et al.* zusammengestellten Messdaten. Innerhalb einer Serie, in der alle Proben mit der gleichen Anlage und bei identischen Bedingungen hergestellt wurden ist die Streuung der Daten meistens noch deutlich kleiner.

Für die Vergleichbarkeit der J_c -Werte verschiedener Korngrenzen ist es demnach vorteilhaft, wenn die untersuchten Korngrenzen innerhalb einer Serie hergestellt werden. Diese Vorgehensweise wurde deshalb für die Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Ex-

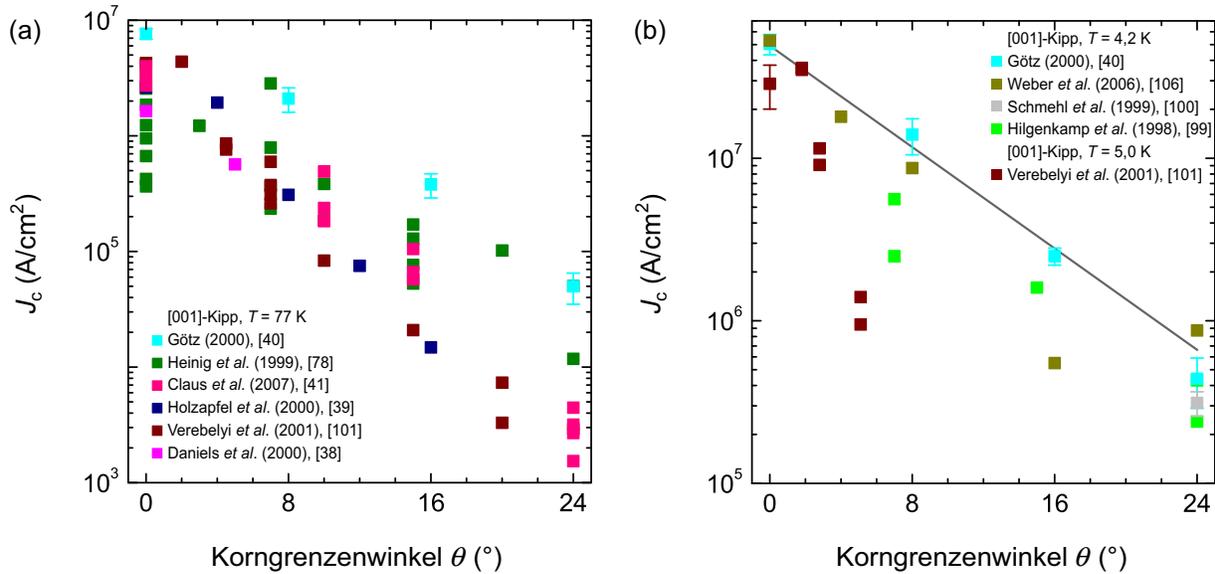


Abb. 3.7: Zusammenstellung neuerer Messdaten zur Abhängigkeit der kritischen Stromdichte J_c vom Korngrenzenwinkel θ bei [001]-Kippkorngrenzen. Die Messungen wurden (a) bei 77 K und (b) bei 4,2 K durchgeführt. Die Linie in (b) entspricht einer Anpassung an die höchsten Werte von Götz [40] und Weber *et al.* [106] ($J_c(\theta) = 5,2 \times 10^7 \text{ A/cm}^2 \times \exp(-\theta/5,5^\circ)$).

perimente gewählt. Des weiteren wurde die Vergleichbarkeit der Daten verschiedener Proben dadurch erhöht, dass Proben mit möglichst konstanten J_c -Werten im Korn hergestellt wurden. Dies ist insbesondere deshalb wichtig, da noch ungeklärt ist, ob eine Korrelation zwischen den J_c -Werten der Körner und den J_c -Werten der Korngrenzen besteht.

Korngrenzen mit out-of-plane-Missorientierung

Bislang wurden nur Arbeiten zu [001]-Kippkorngrenzen vorgestellt. Im folgenden Abschnitt liegt das Hauptaugenmerk auf Arbeiten zu Korngrenzen anderer Missorientierungen. Eine Arbeit zur Wirkung symmetrischer [001]-Kippkorngrenzen, [010]-Kippkorngrenzen (Dachtyp) und [100]-Drehkorngrenzen auf die kritische Stromdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen wurde 1990 von Dimos *et al.* veröffentlicht [92] (Abbildung 3.8). Die Autoren vertreten in ihrer Arbeit die Ansicht, dass im Rahmen der signifikanten Streuung ihrer Daten die verschiedenen Korngrenzentypen im wesentlichen den gleichen Einfluss auf die kritische Stromdichte besäßen. Sie weisen aber auch darauf hin, dass manche ihrer [010]-Kippkorngrenzen relativ hohe J_c -Werte aufwiesen, was darauf hindeute, dass möglicherweise doch ein geringerer Einfluss der Korngrenzengeometrie auf die Korngreneigenschaften vorliege.

Die von Dimos *et al.* mit Elektronenstrahlverdampfung oder PLD hergestellten Filme weisen die für die damalige Zeit typische Streuung der J_c -Werte im Korn von etwa zwei Größenordnungen auf. Auch die J_c -Werte der Korngrenzen weisen eine beträchtliche Streuung

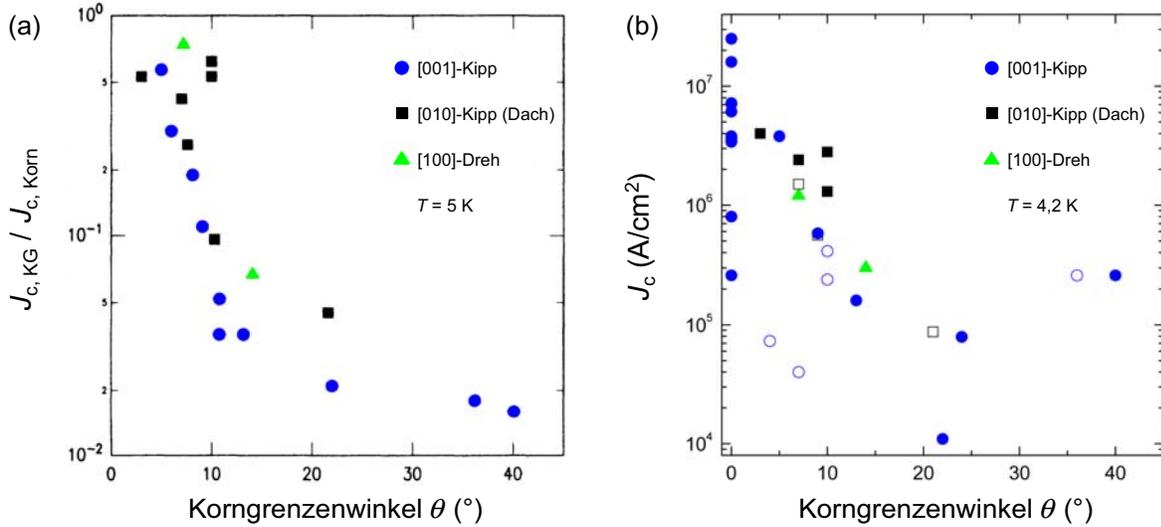


Abb. 3.8: Messdaten zur kritischen Stromdichte J_c von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen als Funktion des Korngrenzenwinkels θ bei verschiedenen Korngrenzentypen nach Dimos *et al.* [92]. In (a) sind auf die Werte im Korn normierte J_c -Daten, in (b) die absoluten J_c -Werte gezeigt. In (b) sind die J_c -Werte von Korngrenzen mit zusätzlichen Missorientierungen $> 2^\circ$ als leere Symbole gezeichnet.

auf, welche zumindest teilweise auf das Vorhandensein zusätzlicher Kipp- oder Drehkomponenten des Korngrenzenwinkels zurückzuführen ist. Deshalb lassen sich aus der Arbeit von Dimos *et al.* keine genauen und verlässlichen Angaben zum Einfluss der verschiedenen Korngrenzen auf die kritische Stromdichte ableiten. Außerdem stellt sich die Frage, ob sich der von Dimos *et al.* fast ausschließlich bei 5 K untersuchte Einfluss der Korngrenzen auf die kritische Stromdichte für alle Korngrenzentypen auf die technisch wichtigere Temperatur von 77 K übertragen lässt. Weitere Messungen an Korngrenzen verschiedener Orientierungen wurden von Götz *et al.* [40] ([010]-Kippkorngrenzen (Dachtyp), [100]-Drehkorngrenzen und [001]-Kippkorngrenzen) sowie Poppe *et al.* [107] ([010]-Kippkorngrenzen (Taltyp)) durchgeführt (Abbildung 3.9). Die J_c -Werte der von Götz hergestellten 8° - und 16° -[010]-Kippkorngrenzen (Dachtyp) stimmen in etwa mit den in der selben Arbeit gemessenen Werten der [001]-Kippkorngrenzen überein bzw. sind geringfügig höher. Poppe *et al.* finden für die gemessenen 21° - 28° -[010]-Kippkorngrenzen (Taltyp) höhere Werte als für die entsprechenden [001]-Kippkorngrenzen. Allen gezeigten Messdaten gemeinsam ist, dass es in ihnen keine Hinweise darauf gibt, dass die kritische Stromdichte der out-of-plane-Korngrenzen im Kleinwinkelbereich von einem exponentiellen Verlauf abweichen könnte. Das dies jedoch tatsächlich der Fall ist, wird in Kapitel 6 anhand eigener Messungen gezeigt. Im folgenden Kapitel 4 wird außerdem ausgeführt, dass gerade die kritische Stromdichte der Korngrenzen im Kleinwinkelbereich besonders relevant für die Optimierung der Bandsupraleiter ist.

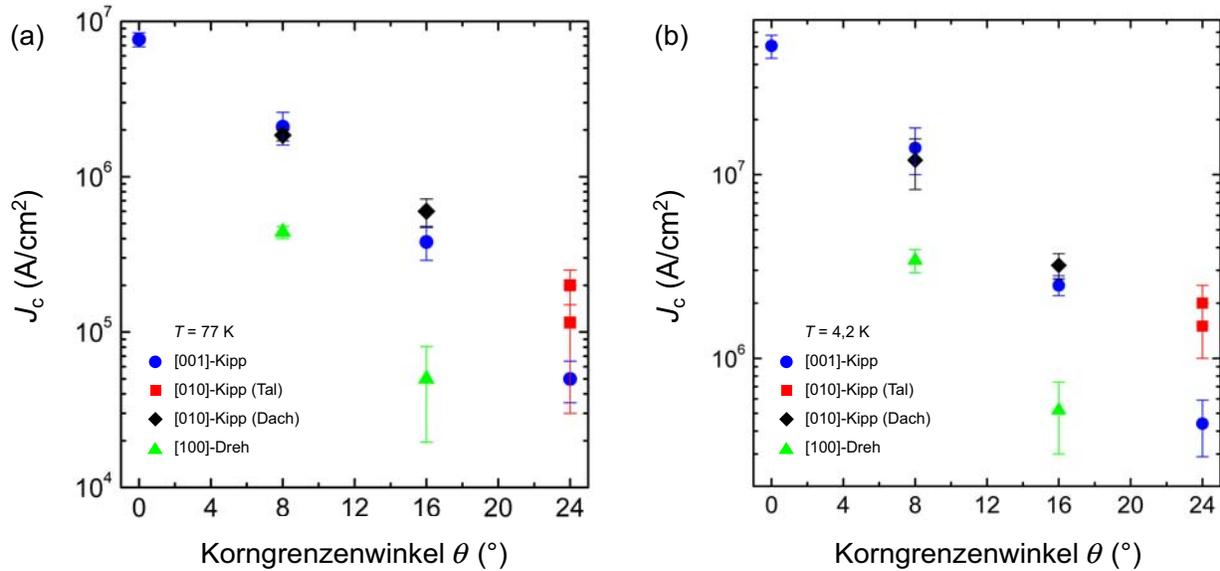


Abb. 3.9: Messdaten zur kritischen Stromdichte J_c von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen als Funktion des Korngrenzenwinkels θ bei verschiedenen Korngrenzentypen. Die Daten der [010]-Kippkorngrenzen (Taltyp) stammen von Poppe *et al.* (rote Quadrate, [107]). Alle weiteren Daten stammen von Götz [40].

Einfluss externer Magnetfelder auf die kritische Stromdichte

Die Stabilität der kritischen Stromdichte in externen Magnetfeldern ist besonders wichtig für die technische Anwendung von Hochtemperatursupraleitern (s. Kapitel 4). In der Literatur sind deshalb zahlreiche $J_c(B)$ -Messungen von Bandsupraleitern zu finden. Die Korngrenzen, die zur J_c -Reduktion von Bandsupraleitern führen, besitzen allerdings nahezu alle gemischte Orientierungen. Deshalb kann aus diesen Messungen nicht auf die genaue Wirkung der einzelnen Korngrenzentypen geschlossen werden. Um dies zu erforschen sind Messungen an isolierten Korngrenzen reiner Orientierung nötig. Bislang findet man in der Literatur nur wenige Untersuchungen isolierter [001]-Kleinwinkel-Kippkorngrenzen in Magnetfeldern technisch relevanter Feldstärken ($\approx 0,1\text{--}10\text{ T}$). Eine Literaturrecherche bezüglich Untersuchungen einzelner out-of-plane-Kleinwinkelkorngrenzen in Magnetfeldern technisch relevanter Feldstärken ergab keinerlei Treffer. Ein Grund für die geringe Anzahl diesbezüglich durchgeführter Experimente könnte der hohe experimentelle Aufwand sein, der bei Messungen einzelner Korngrenzen in externen Magnetfeldern erforderlich ist (s. Kapitel 5).

In den Messungen von Verebelyi *et al.* [37, 108] (Abbildung 3.10) bewirken [001]-Kippkorngrenzen in externen Magnetfeldern ($B \lesssim 3\text{ T}$) ab einem Missorientierungswinkel von $\geq 4,5^\circ$

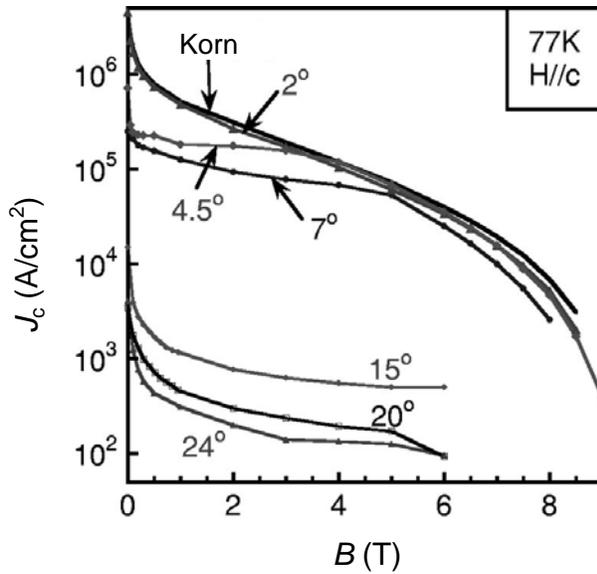


Abb. 3.10: Vergleich der Magnetfeldabhängigkeiten der kritischen Stromdichten J_c von [001]-Kippkorngrenzen verschiedener Korngrenzenwinkel mit der Magnetfeldabhängigkeit der kritischen Stromdichte im Korn nach Verebelyi *et al.* [37].

eine stärkere J_c -Reduktion als im Eigenfeld. Bei der 2° -[001]-Kippkorngrenze ist kaum eine Abweichung im Vergleich zum Korn festzustellen. Zu vergleichbaren Ergebnissen gelangen Horide *et al.* [109–112]. Die 2° -[001]-Kippkorngrenzen reduzieren auch bei den Messungen dieser Autoren die kritische Stromdichte kaum, wohingegen 5° -[001]-Kippkorngrenzen die kritische Stromdichte bei magnetischen Flussdichten $B \lesssim 0,5$ T stark verringern. Bei der Interpretation der Daten von Horide *et al.* muss berücksichtigt werden, dass die untersuchten Filme relativ geringe J_c -Werte im Korn aufweisen. Diese Tatsache könnte für den Effekt verantwortlich sein, dass in diesen Messungen die 5° -[001]-Kippkorngrenzen bereits ab $B \approx 0,5$ T vergleichbare oder teilweise sogar höhere J_c -Werte als die untersuchten Körner besitzen.

Von Götz wurden zusätzlich zu J_c -Messungen von in-plane-Korngrenzen auch J_c -Messungen an out-of-plane-Korngrenzen im Magnetfeld durchgeführt [40]. Die untersuchten Flussdichten waren allerdings sehr gering ($\leq 1,5$ mT). Diese Messungen ergaben, dass 8° -[010]-Kippkorngrenzen (Dachtyp) die kritische Stromdichte auch im Magnetfeld weniger stark reduzieren als 8° -[001]-Kippkorngrenzen. Während ein Magnetfeld mit $B = 1,5$ mT die kritische Stromdichte der 8° -[001]-Kippkorngrenzen um etwa 25% verringerte, blieb die kritische Stromdichte der 8° -[010]-Kippkorngrenzen (Dachtyp) nahezu konstant. Die bereits ohne angelegtes Magnetfeld geringe kritische Stromdichte der 8° -[100]-Drehkorngrenzen wurde durch ein Magnetfeld mit magnetischer Flussdichte 1,0 mT um mehr als 50% reduziert. Die einem Fraunhofer-Muster entsprechende $J_c(B)$ -Abhängigkeit der 8° -[100]-Drehkorngrenzen ist ein Beleg dafür, dass diese Korngrenzen schwache Kopplung aufweisen. Die von Götz *et al.* hergestellten [100]-Drehkorngrenzen sind also bereits bei einem Missorientierungswinkel von 8° Josephsonkontakte (vgl. Kapitel 2.3). Bei einem Missorientierungswinkel von 16° sind alle von Götz untersuchten Korngrenzen ([001]-Kipp, [010]-Kipp (Dachtyp) und [100]-Dreh) Josephsonkontakte.

Für die technische Anwendung der Hochtemperatursupraleiter ist es wichtig, den Einfluss der grundlegenden Korngrenzentypen auf die $J_c(B)$ -Abhängigkeit bei größeren magnetischen Flussdichten zu kennen. Deshalb wurden derartige Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit systematisch durchgeführt (s. Kapitel 6).

Pinning

Die kritische Stromdichte von Korngrenzen ist erreicht, sobald die Dissipation durch die Bewegung von Flusslinien einen kritischen Wert überschreitet. Aufgrund der entscheidenden Relevanz für die kritische Stromdichte wird das Pinningverhalten der Flusslinien an Korngrenzen in diesem Abschnitt diskutiert. Bei Großwinkelkorngrenzen in Hochtemperatursupraleitern ist der Ordnungsparameter in einer zusammenhängenden Region an der Korngrenze unterdrückt. Deshalb sind diese Korngrenzen Josephsonkontakte. Bei Kleinwinkelkorngrenzen hingegen existieren zwischen den auftretenden Versetzungen Bereiche, in denen der Ordnungsparameter nicht unterdrückt ist. Die Versetzungen in Kleinwinkelkorngrenzen dünner $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme beeinflussen die kritische Stromdichte im Wesentlichen über zwei Effekte [113]:

1. J_c -Reduktion durch die Unterdrückung des Ordnungsparameters direkt an den Versetzungen. Ursachen für diesen Effekt werden im nächsten Abschnitt diskutiert.
2. Wirkung als Pinningzentren für Flussschläuche.

Insgesamt wird mit zunehmender Versetzungsdichte die mittlere Pinning-Kraft innerhalb der Korngrenzenebene reduziert. Dadurch werden die Flusslinien in Korngrenzen schon bei geringeren Strömen von ihren Haftzentren losgerissen als die Flusslinien in den angrenzenden Körnern. Außerdem kann magnetischer Fluss schon bei geringeren externen Flussdichten in die Korngrenzenebene eindringen als in die Körner. Wird die magnetische Flussdichte durch Anlegen eines externen Feldes erhöht, so reicht die Pinning-Kraft der bereits eingedrungenen Flusslinien ab einer bestimmten magnetischen Flussdichte nicht mehr aus. Dadurch bewegen sie sich präferentiell entlang der Korngrenze weiter in den Supraleiter hinein, bis sie an einem anderen Pinning-Zentrum gebunden werden. Eine geringere Zahl von Flusslinien dringt zudem senkrecht zur Korngrenzenebene in die angrenzenden Körner ein.

Wird die magnetische Flussdichte wieder verringert, so wandern als erstes die schwach gepinnten Flusslinien aus dem äußeren Bereich der Korngrenze heraus. In den an die Korngrenze angrenzenden Körnern bleibt dann im Vergleich zur Korngrenze eine größere Anzahl an Flusslinien gepinnt und es fließen auf beiden Seiten der Korngrenze in entgegengesetzten Richtungen Ströme in den Körnern. Deshalb kommt es bei Reduktion des externen magnetischen Flusses bei Korngrenzen mit ausreichend hoher Versetzungsdichte typischerweise

zu einer Verringerung des effektiven magnetischen Flusses am Ort der Korngrenze (Effekt der „Flussumkehr“). Dieser Effekt führt zu hysteretischen $J_c(B)$ -Charakteristiken. Durch das Gegenfeld der Körner wird bei weiterer Reduktion der magnetischen Flussdichte das Maximum der kritischen Stromdichte bereits bei einer magnetischen Flussdichte $B > 0$ T erreicht [114–116].

Die direkte Beobachtung der Flussliniendynamik an Kleinwinkelkorngrenzen ist nur mit großem Aufwand möglich. Für die experimentelle Erforschung des Verhaltens von Flusslinien in Kleinwinkelkorngrenzen dünner bikristalliner $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme wurden deshalb bisher hauptsächlich $J_c(B)$ -Messungen durchgeführt. Aus dem Einfluss der Orientierung der Magnetfelder auf die $J_c(B)$ -Abhängigkeiten wurde indirekt versucht, charakteristische Pinningeffekte zu identifizieren. Im folgenden Abschnitt werden einige Arbeiten zu diesem Thema vorgestellt und diskutiert. Dabei werden nur [001]-Kippkorngrenzen behandelt, da bislang keine detaillierten Untersuchungen des Pinningverhaltens von Kleinwinkelkorngrenzen anderer Orientierungen existieren. Hauptsächlich wird der Fall von Magnetfeldern diskutiert, die parallel zur c -Achse der Bikristallsubstrate orientiert sind. Dies ist der für die technische Anwendung wichtigste Fall, da die J_c -Unterdrückung in dieser Feldrichtung am größten ist. Zuvor wird kurz auf die Resultate von Untersuchungen eingegangen, die mit anderen Feldorientierungen durchgeführt wurden.

Bei Magnetfeldern, die senkrecht zur c -Achse ($\psi = 90^\circ$) und in einem Winkel $\varphi \approx 20^\circ$ (4° -Korngrenze) bzw. $\varphi \approx 40^\circ$ (5° -Korngrenze) zur Korngrenzebene orientiert sind (Abbildung 3.11), wurde nur eine sehr geringe, durch die Korngrenze hervorgerufene, J_c -Reduktion gefunden [117, 118]. Für Magnetfeldrichtungen mit $\varphi = 0^\circ$, wurden bei 4° - und 5° -Korngrenzen charakteristische J_c -Maxima gefunden, die sich bei $\psi = 90^\circ$ und in der Nähe von $\psi = 0^\circ$ befinden [110, 119]. Für das Maximum bei $\psi = 90^\circ$ sind dabei vermutlich intrinsische Pinning-Effekte [120], und für das Maximum nahe $\psi = 0^\circ$ das starke Pinning der c -Achsen-orientierten Versetzungskerne der [001]-Kippkorngrenzen verantwortlich. Die genaue Struktur und Dynamik der Flussschläuche in Kleinwinkelkorngrenzen ist noch ungeklärt und Gegenstand aktueller Forschung. Allgemein wurden an Korngrenzen bislang zwei Typen von Flussschläuchen beobachtet. Dabei handelt es sich um Josephson- und Abrikosov-Flussschläuche, die sich in Größe und Struktur des Fluss Schlauchkerns unterscheiden. Der Kern eines Abrikosov-Fluss Schlauchs ist normalleitend, wohingegen sich im Kern eines Josephson-Fluss Schlauchs Cooper-Paare befinden [45]. Die Fluss schläuche in Kleinwinkelkorngrenzen könnten nun eine neuartige Form annehmen. Dabei handelt es sich um eine Mischform zwischen Abrikosov- und Josephson-Fluss Schlauch, die im Folgenden als AJ-Fluss Schlauch bezeichnet wird. Es wird vermutet, dass sich die AJ-Fluss schläuche an den Versetzungen der Korngrenze mit mittlerem Abstand $a \approx (\Phi_0/B)^{1/2}$ aufreihen. Der im Vergleich zu Abrikosov-Fluss schläuchen größere Kern der AJ-Fluss schläuche (Kern Durchmesser $l > \xi$) würde zu einer Verringerung der Pinningkraft führen [121]. Deshalb könnten sich die AJ-Fluss schläuche relativ leicht im Bereich der Korngrenze zwischen

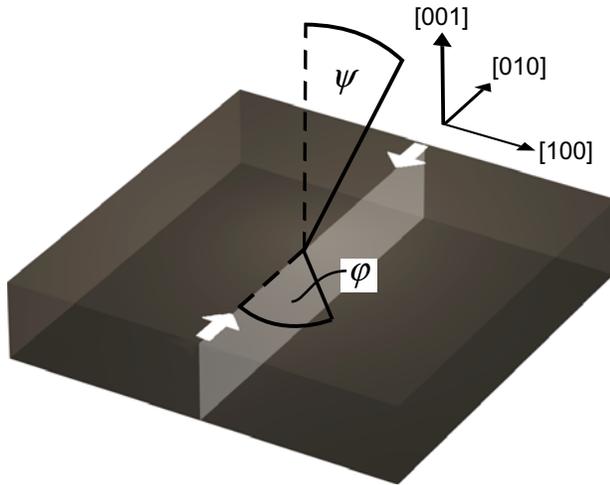


Abb. 3.11: Skizze zur Definition der Richtungen externer Magnetfelder relativ zur Korngrenzebene mittels der Winkel φ und ψ . Die Position der Korngrenze (KG) ist mit weißen Pfeilen gekennzeichnet.

den stärker gepinnten Abrikosov-Flussschläuchen in den angrenzenden Körnern bewegen [122–125]. Dieser Effekt wird häufig als „Vortex-Channeling“ bezeichnet und könnte für einen Teil der J_c -Reduktion von Kleinwinkelkorngrenzen verantwortlich sein. Das Vortex-Channeling ist möglicherweise auch die Ursache für das Auftreten einer charakteristischen linearen $V(I)$ -Abhängigkeit bei [001]-Kippkorngrenzen im Bereich kleiner Spannungen [37, 38, 113, 119, 126, 127].

Es gibt bislang keinen direkten experimentellen Nachweis des AJ-Flussschlauchtyps. Mit den am häufigsten zur Untersuchung von Flussschläuchen eingesetzten Techniken dürfte dies auch nur schwer gelingen. Rastertunnelmikroskopie (STM) eignet sich nicht, da der Kern von AJ-Flussschläuchen nicht normalleitend ist. Lorentz-Mikroskopie und Magnetoptik besitzen eine zu geringe räumliche Auflösung. Techniken, die eventuell für einen direkten Nachweis von AJ-Flussschläuchen eingesetzt werden könnten sind z. B. Scanning-SQUID-Mikroskopie oder magnetische Dekoration.

3.5 Ursachen des Korngrenzenproblems

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie können die exakten Positionen der Atome an der Korngrenze bestimmt werden. Diese Tatsache lässt eine exakte, quantitative Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Korngrenzen zumindest möglich erscheinen. Eine derartige Beschreibung würde allerdings ein detailliertes Wissen über die mikroskopischen elektronischen Eigenschaften, einschließlich des Paarungs-Mechanismus der Hochtemperatursupraleiter voraussetzen, das noch nicht zur Verfügung steht. Es lassen sich aber auch schon allgemeine Schlüsse aus der Mikrostruktur der Korngrenzen und der bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ vorherrschenden d -Wellensymmetrie des Ordnungsparameters ziehen, die ein besseres Verständnis der Ursachen der J_c -Reduktion durch Korngrenzen ermöglichen.

Dies wird in dem folgenden Abschnitt gezeigt. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf den Resultaten des einfachen, aber dennoch aufschlussreichen Modells der Bandverbiegung. Für weiterführende Informationen sei auf den Überblicksartikel von Hilgenkamp *et al.* [72] und die darin enthaltenen Referenzen verwiesen.

Die Präsenz einer isolierenden Barriere und die vorherrschende d -Wellen Ordnungssymmetrie wird in der Fachliteratur als Hauptursache der J_c -Unterdrückung bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -[001]-Kipp-Großwinkelkorngrenzen angesehen. Dagegen erwartet man bei [010]-Kippkorngrenzen und [100]-Drehkorngrenzen, aufgrund der kristallographischen Orientierung dieser Korngrenzen, einen vernachlässigbaren Effekt der d -Wellensymmetrie auf die kritische Stromdichte.

Im Kleinwinkelbereich ist der Effekt der d -Wellen Ordnungssymmetrie auch bei [001]-Kippkorngrenzen vernachlässigbar und es ist die an den Korngrenzen auftretende, regelmäßige Anordnung von Versetzungen, die als bestimmend für die kritische Stromdichte der Korngrenzen angesehen wird. Die Versetzungen führen zu einer Unterdrückung des Ordnungsparameters z. B. aufgrund elektrischer Felder, die von Raumladungen erzeugt werden. Die Raumladungen entstehen bei Kleinwinkelkorngrenzen vor allem durch unausgeglichene Ladungen an den Versetzungen und erzeugen eine Bandverbiegung an den Korngrenzen. Im Gegensatz zur vernachlässigbaren Bandverbiegung bei den meisten konventionellen Supraleitern ist bei den Hoch- T_c -Kupraten die Bandverbiegung so stark, dass sie die Transporteigenschaften bestimmen kann. Die Ursachen für die starke Bandverbiegung sind die für diese Materialien charakteristischen, geringen Ladungsträgerdichten ($3\text{--}4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ für optimal dotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) und die charakteristischen, großen Dielektrizitätskonstanten, die zu großen Thomas-Fermi-Abschirmmlängen (λ_{TF}) führen. Die Bandverbiegung hat die Bildung einer Ladungsträgerverarmungszone zur Folge, die aufgrund der geringen Kohärenzlängen der Hochtemperatursupraleiter ($\xi \approx 1,5 \text{ nm}$ [23]) eine Unterdrückung des Ordnungsparameters an Korngrenzen bewirkt. Bei sehr starker Verarmung der Ladungsträger findet bei den Kupraten sogar ein Phasenübergang in den antiferromagnetischen, isolierenden Zustand statt.

Da die elektrostatische Abschirmmlänge λ_{TF} der Hoch- T_c -Kuprate (einige Angström bis $\approx 1 \text{ nm}$) vergleichbar mit dem Abstand der beweglichen Ladungsträger ist, können keine einfachen, von einer kontinuierlichen Ladungsverteilung ausgehenden Modelle zur Berechnung der Bandverbiegung angewendet werden. Das von Mannhart *et al.* [99, 128, 129] vorgeschlagene Szenario der Bandverbiegung im Schottky-Modell der Raumladungszone berücksichtigt zwar nicht die komplizierte Bandstruktur realer Hoch- T_c -Supraleiter, führte aber dennoch zur Entdeckung der Möglichkeit die kritische Stromdichte von Korngrenzen durch Ca-Dotieren zu erhöhen. Analysen, die unter anderem auch die Bandstruktur mit einbeziehen finden sich z. B. in [130–133].

Aufgrund der Raumladungszonen an der Korngrenze kommt es neben der strukturellen Störung der Breite t zusätzlich zu einer Ladungsträgerverarmung auf beiden Seiten der

Korngrenze (Abbildung 3.12). Dieser Effekt führt zu einer elektronischen Verbreiterung l_d der isolierenden Barriere auf beiden Seiten der Korngrenze. Die Breite der Verarmungszone l_d ergibt sich im Szenario der Bandverbiegung im Schottky-Modell der Raumladungszone zu

$$l_d = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_{sc}|V_D|}{en_{sc}}}, \quad (3.2)$$

wobei V_D das direkt an der Korngrenze eingebaute Potential, n_{sc} die Ladungsträgerdichte im Volumen des Supraleiters, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, ϵ_{sc} die Dielektrizitätskonstante des Supraleiters und e die Elementarladung bezeichnen. Setzt man in diese Gleichung realistische Werte für die Parameter ein, so erhält man $l_d = 0,16$ nm [128]. Da l_d sich damit in der gleichen Größenordnung wie die Kohärenzlänge befindet, wird plausibel, dass die Bandverbiegung erheblichen Einfluss auf die Transporteigenschaften von Korngrenzen in Hochtemperatursupraleitern nehmen kann. Aus Gleichung 3.2 ergeben sich zwei Möglichkeiten, die kritische Stromdichte der Korngrenzen zu erhöhen.

1. Verringerung der Breite des isolierenden Bereichs an den Korngrenzen durch Erhöhung der supraleitenden Ladungsträgerdichte n_{sc} .
2. Reduktion der Barrierenbreite- und Höhe durch Erniedrigung des eingebauten Potentials V_D .

Demnach existiert mit n_{sc} ein Materialparameter, der die Bandverbiegung beeinflusst und mit dem sich die Barriereigenschaften verbessern lassen. Im folgenden Abschnitt wird eine Methode vorgestellt, die auf dem Bandverbiegungsmodell basiert und mit der sich die kritische Stromdichte von Korngrenzen deutlich erhöhen lässt.

3.6 Erhöhung der kritischen Stromdichte durch Dotieren

Calcium-Atome können aufgrund ihres, mit Yttrium vergleichbaren, Ionenradius in der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einheitszelle den Platz des Y-Atoms einnehmen. Die Oxidationszahl von Calcium beträgt zwei, für Yttrium drei. Deshalb sollten sich durch Substitution des Yttrium durch Calcium zusätzliche Löcher in die CuO_2 -Ebenen bringen lassen, was zu einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte führen müsste. Geht man von dem Modell der Bandverbiegung aus, so führt die Erhöhung der Ladungsträgerdichte zu einer Verkleinerung der effektiven Breite der Korngrenze, also zu einer stärkeren Kopplung der supraleitenden Wellenfunktionen über die Korngrenze, und somit zu einer höheren kritischen Stromdichte.

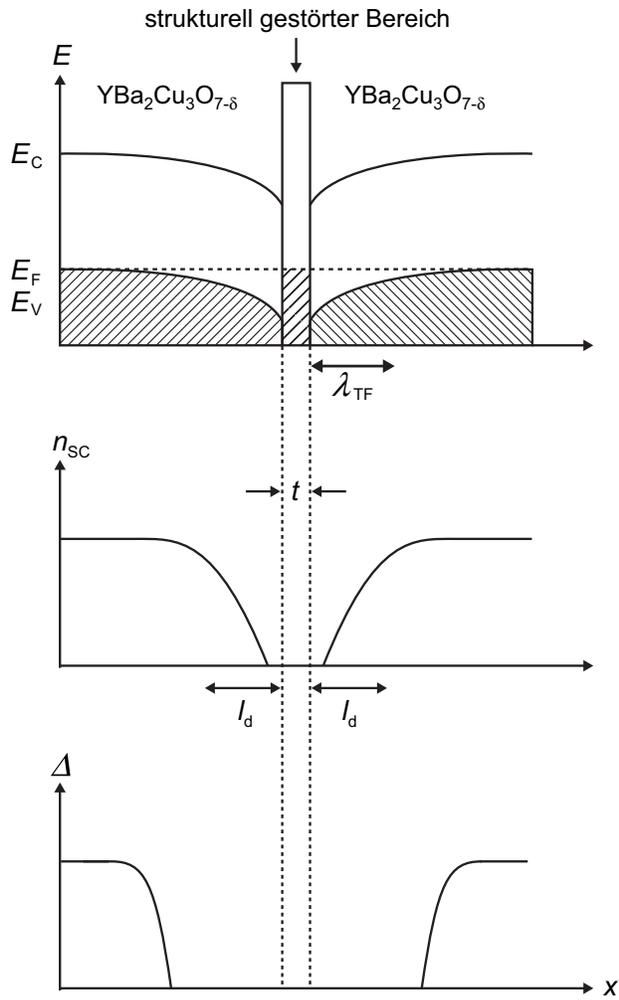


Abb. 3.12: Schematische Darstellung eines möglichen Szenarios der Verbiegung der elektronischen Bandstruktur von Hoch- T_c -Kupraten in der Nähe eines strukturell gestörten Bereichs der Breite t (nach Ref. [72]). In dem gezeigten Beispiel bilden sich Verarmungszonen der Breite $\approx l_d$, in denen die Ladungsträgerdichte n_{SC} reduziert ist. Dieser Effekt führt zur Unterdrückung des Ordnungsparameters Δ .

Homogenes Dotieren

Wie Schmehl *et al.* 1999 zeigten [100], kann die kritische Stromdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen mit bikristallinen 24° -[001]-Kippkornengrenzen tatsächlich durch homogenes Dotieren mit Calcium deutlich erhöht werden. Die größte J_c -Erhöhung ergab sich in dieser Arbeit für einen Dotierungsgrad von 30% (4,2 K). Im Jahr 2004 von Schofield *et al.* [134] durchgeführte elektronenholografische Messungen an 4° -[001]-Kippkornengrenzen weisen darauf hin, dass die Ca-Dotierung sowohl die Barrierenbreite als auch die Barrierenhöhe an den Korngrenzen verringert. Damit bestätigen diese Messungen das Bild der Bandverbiegung an Korngrenzen. Allerdings muss darauf hin gewiesen werden, dass der genaue Mechanismus der J_c -Erhöhung durch Ca-Dotieren in der Literatur noch diskutiert wird. Im besonderen besteht Uneinigkeit bezüglich der Lochdotierung der Korngrenzen und des Einflusses der Ca-Dotierung auf die Lochdotierung [83, 84, 135].

Die Methode des *homogenen* Dotierens mit Calcium führt nur für Temperaturen $\lesssim 70$ K zu

einer Erhöhung der kritischen Stromdichte, da die kritische Temperatur durch das Einbringen des Calciums stark abgesenkt wird [136, 137]. Gerade in großtechnische Anwendungen wäre es allerdings von Vorteil, flüssigen Stickstoff als günstiges Kühlmittel verwenden zu können. Eine Möglichkeit, die Kopplung von Korngrenzen zu verbessern, ohne die hohe Übergangstemperatur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ zu reduzieren, stellt die Methode des *selektiven* Dotierens dar.

Selektives Dotieren

Das selektive Dotieren basiert auf der Idee, nur lokal die Korngrenzen zu dotieren. Dadurch kann die durch das Dotieren hervorgerufene J_c -Erhöhung genutzt werden, ohne die kritische Temperatur des Volumenmaterials abzusenken. Um diese Idee zu realisieren, wurden Ca-dotierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Deckschichten auf undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten aufgewachsen. Aufgrund der im Vergleich zur Volumendiffusion um mehrere Größenordnungen größeren Korngrenzendiffusion dringt das Calcium präferentiell entlang der Korngrenzen in die undotierte Schicht ein und erhöht dort die kritische Stromdichte [138]. Bei 24° -[001]-Kippkorngrenzen konnte die kritische Stromdichte durch das Aufbringen dünner Deckschichten von $5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ auf $1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ um etwa den Faktor 2 erhöht werden (77 K). Die Möglichkeit der J_c -Erhöhung durch das präferentielle Dotieren mittels Korngrenzendiffusion von Calcium wurde mittlerweile von zahlreichen Gruppen bestätigt (s. z. B. [38, 139–142]). Die J_c -Vergrößerung kann noch verstärkt werden, indem Multi-Lagen aus abwechselnd undotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und Ca-dotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ gewachsen werden [138, 143]. Ebenfalls bei 24° -[001]-Kippkorngrenzen betrug die mit einer Tri-Lage erreichte J_c -Vergrößerung sogar den Faktor 6 (77 K).

Es stellt sich die Frage, ob durch selektives Ca-Dotieren auch die kritische Stromdichte von Bandsupraleitern erhöht werden kann, obwohl diese Leiter nur eine geringe Zahl von Großwinkelkorngrenzen enthalten. Dass dies tatsächlich möglich ist, wird im folgenden Kapitel dargestellt. Zuvor werden allerdings noch die wichtigsten Herstellungsverfahren der Bandsupraleiter erläutert.

4 Bandsupraleiter

Erste Hoch- T_c -Drähte aus dem Jahr 1987 mit einem in eine Silbermatrix eingebetteten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Kern besaßen für Supraleiter enttäuschend geringe kritische Stromdichten von nur wenigen 100 A/cm^2 bei 77 K [144, 145]. Die Ursache für diese kleinen J_c -Werte war das in Abschnitt 3.4 dargestellte „Korngrenzenproblem der Hochtemperatursupraleitung“. Bei der Herstellung moderner Bandsupraleiter werden die Korngrenzenwinkel durch die Anwendung aufwändiger Verfahren reduziert. Dies ermöglicht zwar hohe kritische Stromdichten, führt allerdings auch zu beträchtlichen Kosten. In diesem Kapitel werden die wichtigsten aktuellen Herstellungsverfahren für Hoch- T_c -Drähte vorgestellt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den zukunftssträchtigen Hochtemperatursupraleitern der zweiten Generation, den so genannten Bandsupraleitern (coated conductors). Darüber hinaus werden der aktuelle Stand der Technik erklärt und Ansätze für die weitere Optimierung von Bandsupraleitern erläutert.

4.1 Erste Generation von Hoch- T_c -Drähten: Powder-in-tube-Supraleiter

Die erste Generation hochtemperatursupraleitender Drähte wird mit Hilfe des „powder-in-tube“- (PIT) Verfahrens hergestellt, das ursprünglich für die Herstellung von Drähten aus Niedrig- T_c -Supraleitern entwickelt wurde [146]. Die mittels des PIT-Verfahrens hergestellten Drähte nutzen vor allem die Hochtemperatursupraleiter $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) und Pb-dotiertes $(\text{Bi})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223). Diese Materialien liegen zunächst in einer nicht vollständig oxidierten Phase in Pulverform vor und werden in Silberrohre eingefüllt. Die gefüllten Rohre werden durch Walzen oder Ziehen zu dünnen Drähten geformt. Danach werden mehrere dieser Drähte in einen weiteren Silbermantel eingebracht und erneut mechanisch verformt, wodurch die polykristallinen supraleitenden Filamente in engen Kontakt gebracht werden und große Korngrenzenflächen entstehen. Dies ermöglicht schlussendlich J_c -Werte von einigen 10^4 A/cm^2 (77 K). Im nächsten Prozessschritt wird das entstehende Band in einer Sauerstoffatmosphäre aufgeheizt, um die Filamente in die supraleitende Phase umzuwandeln. Die Verwendung des für Sauerstoff durchlässigen Matrixmaterials Silber ist unverzichtbar, um die Bi-2212- oder Bi-2223-Filamente ausreichend

mit Sauerstoff beladen zu können. Das hervorragend leitfähige Silber kann außerdem als Shunt dienen, falls es zu einem „Quenchen“ (plötzlicher Übergang in den normalleitenden Zustand) des Kabels kommen sollte.

Viele hundert Kilometer dieser Hoch- T_c -Drähte der ersten Generation werden jährlich von der Industrie hergestellt. Der große Nachteil der Verwendung des PIT-Verfahrens zur Herstellung von Hochtemperatursupraleitern besteht in dem trotz Optimierung hohen Bedarf an Silber. Der hohe Silberbedarf macht die Kabel der ersten Generation für die meisten kommerziellen Anwendungen zu teuer und limitiert die Kostenreduktion.

Für die Herstellung supraleitender Drähte, die den im Jahr 2001 entdeckten Supraleiter MgB_2 verwenden, wird ebenfalls das PIT-Verfahren benutzt. Ein großer Vorteil des MgB_2 ist, dass z. B. Kupfer statt des teuren Silbers verwendet werden kann, da die Beladung mit Sauerstoff entfällt. Die kritische Stromdichte der MgB_2 -Drähte beträgt einige 10^5 A/cm^2 (4,2 K, 0 T) bzw. $\approx 10^4 \text{ A/cm}^2$ (20 K, 5 T). Die kritische Temperatur von MgB_2 ist zwar höher, als die der klassischen Niedrig- T_c -Supraleiter ($\approx 40 \text{ K}$), reicht aber für die meisten Anwendungen nicht aus [147, 148]. Eine Ausnahme bilden beispielsweise Hochfeldmagnete.

4.2 Zweite Generation von Hoch- T_c -Drähten: Bandsupraleiter

In den frühen neunziger Jahren wurde ein alternativer Ansatz für die Herstellung von Drähten aus Hochtemperatursupraleitern entwickelt. Dabei handelt es sich um die epitaktische Beschichtung polykristalliner Metallbänder. Dünne supraleitende Filme ermöglichen in Kombination mit flexiblen Metallband-Substraten dabei die notwendigen Biegeradien, trotz Sprödigkeit der keramischen Kuprat-Supraleiter. Ein Vorteil von Beschichtungsverfahren gegenüber PIT-Verfahren ist der mindestens zwei Größenordnungen geringere Bedarf an Silber [149], wodurch die kosteneffektive Fertigung supraleitender Drähte möglich wird. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, das Material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ zu verwenden, das höhere J_c -Werte im Magnetfeld als Bi-2212 oder Bi-2223 besitzen kann.

Aus Kostengründen ist es wünschenswert bei der Herstellung von Bandsupraleitern polykristalline Metallbänder zu verwenden. Die supraleitende Schicht der Bandsupraleiter übernimmt allerdings beim Wachstum das Korngrenzennetzwerk der Bänder, wodurch es zu einer starken J_c -Reduktion kommt. Aufgrund der Korngrenzen kann somit das Potential der Hochtemperatursupraleiter nicht annähernd ausgeschöpft werden. Um die J_c -Reduktion der Korngrenzen zu verringern wurden daher verschiedene Verfahren entwickelt. Etabliert haben sich dabei vor allem „ion-beam-assisted deposition“ (IBAD) [150, 151], „inclined-substrate deposition“ (ISD) [152] und „rolling-assisted biaxially textured substrates“ (RABiTS) [153–155]. Mit diesen Verfahren lassen sich Hoch- T_c -Drähte herstellen, die

hohe kritische Stromdichten tragen. Im Folgenden wird aufgezeigt, mit welchen Methoden diese drei Verfahren arbeiten. Darüber hinaus werden einige Ansätze zur Optimierung von Bandsupraleitern erläutert.

Um Hochtemperatursupraleiter auf metallischen Substraten abscheiden zu können, wird mindestens eine zusätzliche Pufferschicht benötigt, um Interdiffusionsvorgänge sowie mögliche chemische Reaktionen zwischen Metallsubstrat und Supraleiter zu verhindern, die eine Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften zur Folge hätten. Weitere Anforderungen an die Pufferschichten sind z. B. eine gute Gitterpassung zum Substrat und zur supraleitenden Schicht, die Unterstützung der Ausbildung einer biaxialen Ausrichtung und ein guter Texturübertrag auf die supraleitende Schicht. Aufgrund des komplexen Anforderungsprofils werden meistens mehrere Pufferschichten eingesetzt (Abbildung 4.1). Die aufwändige Deposition der Pufferschichtsysteme stellt dabei einen wesentlichen Kostenfaktor bei der Herstellung der Bandsupraleiter dar.

Die nötige Texturierung der Pufferschichten wird im Falle des IBAD-Verfahrens durch einen unterstützenden Ionenstrahl (meist Argon) erreicht. Während der Deposition, die mit einer Vielzahl an Beschichtungsverfahren durchgeführt werden kann (metallorganische Gasphasenabscheidung, Sputtern, chemische Gasphasenabscheidung, PLD, Elektronenstrahlverdampfen, etc.), ist das Substrat unter einem definierten Winkel diesem Ionenstrahl ausgesetzt. Körner, die fehlorientiert aufwachsen, werden vom Ionenstrahl abgetragen, während Körner der gewünschten Orientierung nahezu ungehindert wachsen können. Schon bei ei-

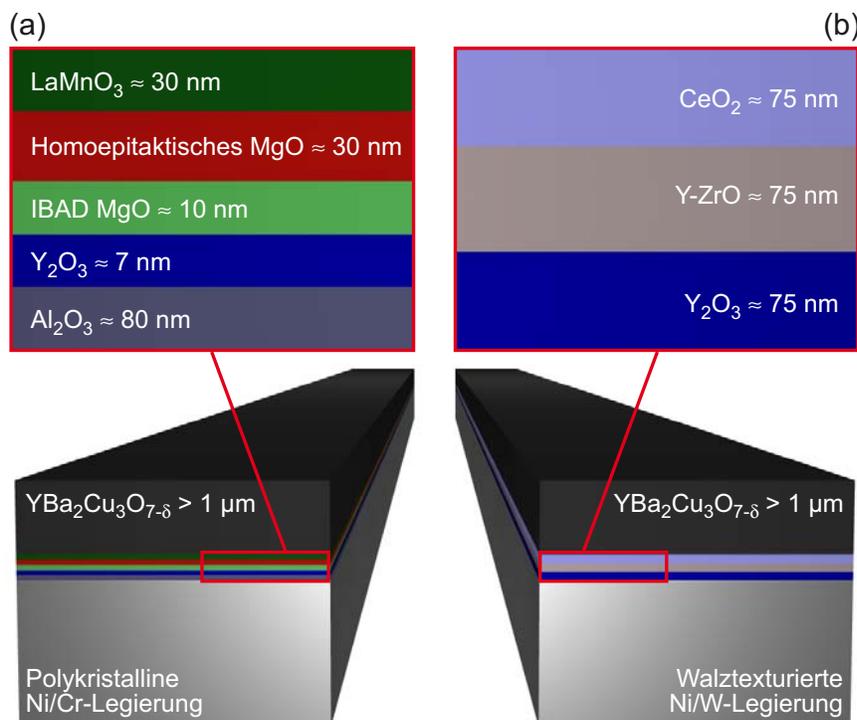


Abb. 4.1: Schematische Darstellung aktueller Schichtsysteme (a) von IBAD-Bandsupraleitern und (b) von RABiTS-Bandsupraleitern (nach Ref. [156]). Die Gesamtdicke fertiger Bänder beträgt typischerweise 50-200 µm, die Breite ≈ 4 mm.

ner Schichtdicke von wenigen Nanometern erzeugt dieser Effekt eine Vorzugsrichtung in der Pufferschicht. Mit optimierten IBAD-Prozessen können sehr gute Texturen erzeugt werden (Halbwertsbreite der in-plane-Textur $\lesssim 5^\circ$) [157].

Ein Texturierungsverfahren, das dem IBAD-Verfahren sehr ähnlich ist, besteht in ISD, bei dem das Substrat unter einem bestimmten Winkel zur Depositionsnormale verkippt wird. Im Idealfall wachsen die Pufferschichten aufgrund der Verkipfung mit nur einer Kristallorientierung auf. Im Vergleich zum IBAD-Verfahren können mit ISD höhere Depositionsraten erzielt werden, da der Abtrag durch den Ionenstrahl entfällt. Allerdings ist die Textur der mit ISD hergestellten Schichten meist deutlich schlechter (Halbwertsbreite der in-plane-Textur $\approx 10^\circ$) und die Filmoberflächen sind wesentlich rauer [158–161].

Beim RABiTS-Verfahren besitzen die Substrate bereits eine Textur, die durch epitaktisches Wachstum von den Pufferschichten übernommen wird. Die biaxiale Textur der RABiTS-Bänder wird in mehreren Schritten durch Walzen und Tempern erzeugt. Die Bänder bestehen fast immer aus Nickel, das mit maximal etwa 10 at. % Wolfram oder Chrom legiert wird, um die Curietemperatur abzusenken. Dadurch wird die Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften durch den Magnetismus des Bandes möglichst gering gehalten und das Band gehärtet. Nickel ist als Bandmaterial deshalb gut geeignet, da es eine gute Gitterpassung zu den Pufferschichten besitzt und in der kubischen Würfelftextur $\{100\}\langle 001\rangle$ rekristallisiert. Die kubische Würfelftextur führt dazu, dass die bei der Walztexturierung unvermeidbaren 90° -Korngrenzen äquivalent zu 0° -Korngrenzen sind und somit kein Problem darstellen. Im Gegensatz zum IBAD- und ISD-Verfahren eröffnen RABiTS-Bänder die Möglichkeit, Pufferschichten sowie die supraleitende Schicht mit dem ökonomisch aussichtsreichen Verfahren der nasschemischen Abscheidung (chemical solution deposition, CSD) herzustellen.

4.3 Chemische Herstellungsverfahren

Chemische Abscheideverfahren werden heute hauptsächlich zur großflächigen Beschichtung von Glas sowie in der Mikroelektronik eingesetzt. Hier spielt epitaktisches Wachstum eine untergeordnete Rolle. Heterostrukturen sind dabei bisher ebenfalls nicht von Bedeutung. Die Bandleiterentwicklung nimmt interessanterweise für die chemische Beschichtungstechnologie eine Vorreiterstellung ein, da sie kostengünstige, heteroepitaktische Multischichten großer Länge benötigt. Die großen erforderlichen Batchlängen verlangen einen kontinuierlichen Beschichtungsprozess, welcher bislang noch nicht existiert, aber auf verschiedene Arten von Folienbeschichtungen (flexible Displays, Solarzellen, Metallfolien, Kondensatoren, Speichermedien) übertragbar wäre.

Chemische Herstellungsverfahren werden heute als ein viel versprechendes Verfahren für einen kommerziellen Durchbruch der Bandsupraleiter eingeschätzt [162–166]. Eine Skalie-

rung chemischer Beschichtungen auf Bänder von über 10 m Länge ist bisher allerdings nur für die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht bekannt (American Superconductor). Bandsupraleiter, bei denen alle Schichten auf chemischen Technologien basieren, wurden bis heute nur als Prototypen im Zentimetermaßstab vorgestellt. Die Firma Nexans hat das Ziel, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bandleiter komplett mittels des speziellen CSD-Verfahrens der „metallorganischen Deposition“,¹ (MOD) herzustellen. Dieses Verfahren soll im Folgenden näher erläutert werden. Weiterführende Informationen zu diesem und weiteren Nicht-Vakuum-Verfahren sind z. B. in den Überblicksartikeln [164, 167–170] zu finden.

Ein großer Vorteil der Nicht-Vakuum-Verfahren gegenüber Vakuum-Verfahren ist, dass der Transfer zwischen Vakuumkammer und Umgebung entfällt. Ein kontinuierlicher, skalierbarer Beschichtungsprozess, der für die großtechnische Herstellung supraleitender Bänder essentiell ist, kann deshalb wesentlich einfacher und kostengünstiger realisiert werden. Außerdem entfällt die Anschaffung teurer Vakuum-Komponenten, und es kann prinzipiell ein hoher Durchsatz erzielt werden. Bei der Entwicklung dieser Verfahren wurden bereits einige wichtige Erfolge erzielt (s. z. B. [167, 171, 172]), allerdings ist noch Forschungsarbeit nötig, um einen kostengünstigen großtechnischen Prozess für die komplette Herstellung von Bandsupraleitern zu realisieren (Kapitel 7).

CSD-Verfahren werden vor allem in drei Varianten angewendet: Sol-Gel-Verfahren mit Alkoxiden und 2-Methoxyethanol als Lösungsmittel und Reaktionsmittel, MOD-Techniken und Hybridtechniken, die Komplexbildner wie z. B. Acetylaceton verwenden.

Bei dem von Nexans angewendeten MOD-Verfahren werden zunächst metallorganische Salzlösungen erzeugt. Für die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht wird Y-, Ba- und Cu-Trifluoracetat (TFA) in Methanol gelöst, durch Tauchbeschichtung auf ein Substrat aufgetragen und wärmebehandelt. Für die $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - (LZO) Pufferschicht wird eine Lösung von La- und Zr-Azetylazetonat in Propionsäure verwendet (Details s. Ref. [173]). In den organischen Schichten sind die Kationen auf atomarer Skala gut vermischt. Bei einer ersten Wärmebehandlung ($\leq 400^\circ\text{C}$) bildet sich zunächst ein amorphes Metalloxid, welches schließlich bei höheren Temperaturen (1000°C für LZO und 770°C für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) kristallisiert wird. Dabei werden die flüchtigen Substanzen durch Kalzinieren entfernt und die Filme in die richtige Phase umgewandelt. Mit diesem Verfahren können epitaktische Schichten hergestellt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sowohl mit diesen Verfahren hergestellte LZO-Pufferschichten als auch $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten auf ihre Eignung für die Bandleiterherstellung untersucht. Darüber hinaus wurden Möglichkeiten der Optimierung dieser Schichten erforscht. Die in diesem Zusammenhang erarbeiteten Ergebnisse werden in Kapitel 7 präsentiert. Zunächst soll jedoch der Stand der Technik und eine Auswahl an Optimierungsansätzen bei der Bandsupraleiterherstellung erläutert werden.

¹Häufig wird auch der Begriff „metal organic decomposition“ verwendet.

4.4 Stand der Technik und Optimierungsansätze

Leistungsfähigkeit

Mit heutigen Produktionsverfahren können leistungsfähige kilometerlange Bandsupraleiter hergestellt werden. Das im April 2008 in Betrieb genommene weltweit erste Kabel auf Übertragungsspannungsebene (LIPA-Kabel in Albany, New York) enthält z. B. 9,7 km supraleitenden Draht der zweiten Generation (30 m-Teilstück des LIPA-Kabels) und kann bei 77 K bis zu 574 MW Leistung übertragen [13–15].

Bei kurzen Bandleiterproben werden derzeit in Abhängigkeit vom eingesetzten Herstellungsprozess J_c -Werte der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten von 1–4 MA/cm² [174] erreicht (77 K). Die J_c -Werte langer Bänder sind aufgrund von Schwachstellen meist deutlich kleiner als die der kurzen Proben. Beim aktuellen Prozess der Firma American Superconductor² (AMSC) z. B. liegt der J_c -Mittelwert kurzer Bänder bei etwa 3,0 MA/cm² (77 K). Einzelne, etwa 1 m lange Teilstücke weisen aufgrund der Schwachstellen allerdings nur J_c -Werte $\leq 2,3$ MA/cm² auf [149]. Mit den heutigen kritischen Stromdichten der Bänder können ≈ 3 –5 kA/cm² technische Stromdichte bei einem einsatzbereiten Stromkabel erreicht werden. Der große Unterschied der Stromdichten resultiert zum Teil aus der notwendigen Kühlung mit flüssigem Stickstoff und dem komplexen Aufbau eines fertigen Kabels, wodurch ein relativ großer Gesamtquerschnitt entsteht (Abbildung 4.2). Außerdem ist die



Abb. 4.2: Foto des Querschnitts eines supraleitenden Kabels der zweiten Generation von Sumitomo Electric Industries (nach Ref. [175]).

effektive Dicke der supraleitenden Schicht der Bänder auf ≈ 1 μm begrenzt. Grund hierfür ist, dass die kritische Stromdichte der Schichten mit zunehmender Dicke stark abnimmt und somit durch dickere Schichten kaum eine J_c -Steigerung zu erzielen ist. Die genaue Ursache dieses Effektes ist noch nicht geklärt und Gegenstand aktueller Forschung. Insgesamt

²Bei diesem Prozess werden die Pufferschichten mit reaktiver Sputterdeposition („high rate reactive sputtering“) und die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht mittels metallorganischer Deposition aufgebracht.

ist die kritische Stromdichte von Stromkabeln mit Supraleitern zweiter Generation immer noch einen Faktor ≈ 5 größer als die maximale Stromdichte konventioneller Kupferkabel. Ebenso wichtig für die Anwendung von Supraleitern, wie die kritische Stromdichte im Eigenfeld, ist die J_c -Stabilität in externen Magnetfeldern. Die diesbezüglichen Anforderungen lassen sich je nach Systemtyp der Anwendung klassifizieren (s. Tabelle 4.1) Während die kritische Stromdichte von Bandsupraleitern beim Einsatz z. B. in Stromkabeln und Stromzuführungen für konventionelle Supraleiter stabil gegenüber magnetischen Feldstärken von $\approx 0,1$ T sein sollte, muss die kritische Stromdichte von Bandsupraleitern beim Einsatz z. B. in Motoren und Generatoren im Bereich 2–4 T möglichst hoch sein.

Um dieses Anforderungsprofil zu erfüllen, werden derzeit vor allem die Depositionsbedingungen bei der Herstellung der supraleitenden Schichten so gewählt, dass möglichst viele effektive Pinningzentren beim Filmwachstum entstehen. In wenigen Fällen werden aber auch zusätzliche Maßnahmen eingesetzt. Bei dem aktuellen Prozess von AMSC z. B. werden die $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Filme mit verschiedenen Metallen der seltenen Erden dotiert, um Nanometer große Einschlüsse zu erzeugen, die als zusätzliche starke Pinningzentren dienen können.

| Systemtypen | Geforderte mag. Feldstärken (T) | Technische Realisierung | Betriebs-temperaturen (K) |
|--|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Motoren, Generatoren | 2–4 | DC | 25–35 |
| Resistive Strombegrenzer | $\approx 0,03$ | AC | 70–80 |
| Stromkabel | $\approx 0,1$ | AC | 75–90 |
| Stromzuführungen für konventionelle SL | $\approx 0,1$ | DC | 4–90 |
| Transformatoren | 0,5–1,0 | AC | 70–80 |
| DC-Magnetsysteme | 1–10 | DC | 4–30 |

Tabelle 4.1: Anforderungen der Industrie an verschiedene supraleitende Systemtypen (nach Ref. [17]).

Kosten

Trotz relativ hoher Kosten sind Bandsupraleiter in einigen wenigen Anwendungen, wie z. B. Induktionsheizern oder Stromzuführungen für Niedrig- T_c -Supraleiter, schon jetzt kommerziell erfolgreich. Gelingt es, die Kosten weiter zu senken, so werden Bandsupraleiter in zahlreichen anderen Anwendungen die konventionelle Technik ablösen. Eine hilfreiche und häufig verwendete Vergleichszahl für die Wirtschaftlichkeit elektrischer Leiter ist der Quo-

tient aus den Kosten in Euro und dem Produkt $I_c \times L$, wobei I_c ($T = 77\text{ K}$, $B = 0\text{ T}$) die maximale Stromtragfähigkeit und L die Länge des Leiters bezeichnen. Die aktuellen und prognostizierten Werte für Kupferkabel sowie Bandleiter der ersten und zweiten Generation sind in Tabelle 4.2 gezeigt. Die Mindestlänge der Leiter beträgt bei diesen Angaben 5 km. Bei einer Wirtschaftlichkeit von etwa 100 €/kAm wird erwartet, dass Hochtemperatursupraleiter in Anwendungen rentabel werden, bei denen ihre großen Systemvorteile entscheidend sind. Beispiele sind Strombegrenzer, einige Generatoren und Transformatoren sowie kürzere Kabel für energieeffizienten Stromtransport mit optimaler Nutzung des zur Verfügung stehenden Platzes. Kann die Wirtschaftlichkeit längerfristig auf $\approx 10\text{ €/kAm}$ gesteigert werden, so werden auf Hochtemperatursupraleitern basierende Motoren, Generatoren, Transformatoren, längere Kabel sowie eine Reihe weiterer großtechnischer Anwendungen die, auf Kupfer basierende, konventionelle Technik weitgehend ersetzen. Das Potential, dieses Ziel zu erreichen, besitzen nur die Bandsupraleiter, da die Wirtschaftlichkeit der Supraleiter erster Generation aufgrund des bei ihrer Herstellung benötigten Silbers auf einen Wert von $\approx 50\text{ €/kAm}$ begrenzt ist. Um dieses Ziel tatsächlich zu erreichen werden verschiedene Optimierungsansätze verfolgt. Die aussichtsreichsten werden im Folgenden vorgestellt.

| Zeitraum | Kupferkabel (€/kAm) | 1G-Leiter (€/kAm) | 2G-Leiter (€/kAm) |
|---------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| 2007–2008 | | ≈ 150 | ≈ 200 |
| 2009–2010 | 20–40 | ≈ 125 | ≈ 125 |
| Längerfristig | | ≈ 50 | 10–50 |

Tabelle 4.2: Mögliche Entwicklung der Wirtschaftlichkeit verschiedener Leitertechnologien (nach [17, 149]). Eine Kostenreduktion der 2G-Bandsupraleiter auf Werte unter $\approx 50\text{ €/kAm}$ ist dabei nur für eine großindustrielle Produktion realistisch, die neueste Forschungsergebnisse mit einbezieht.

Optimierung der Herstellungsverfahren

Wie in diesem Kapitel beschrieben wurde, könnte eine kosteneffektive Fertigung von Bandsupraleitern mit chemischen Beschichtungstechnologien möglich werden. Von großem Vorteil wäre hierbei ein Verfahren, das sowohl die Deposition der Pufferschichten als auch der supraleitenden Schicht mittels CSD erlaubt. Ein derartiges Verfahren existiert noch nicht, wird aber derzeit z. B. von der Firma Nexans entwickelt. Die Skalierung auf große Längen bereitet jedoch Schwierigkeiten, da u. a. in den Schichten Schwachstellen auftreten, die die kritische Stromdichte der Bänder stark reduzieren. Um dieses Problem zu lösen wurde im

Rahmen dieser Arbeit nach Möglichkeiten gesucht, die Qualität der Pufferschichten zu erhöhen und die Schwachstellen auszubessern. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Kapitel 7 präsentiert.

Eine Erhöhung der technischen Stromdichte von Bandsupraleitern wäre ebenfalls möglich, wenn es gelänge, die Dicke der supraleitenden Schicht zu vergrößern, ohne dabei die kritische Stromdichte signifikant zu verringern. Ein Ansatz, der von Foltyn *et al.* mit Erfolg angewendet wurde, sind Multilagenstrukturen aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und CeO_2 [156, 176].

Effektive Pinningzentren sind, insbesondere in externen Magnetfeldern, unerlässlich, um hohe J_c -Werte zu erreichen. Diese können z. B. durch geschickt gewählte Depositionsbedingungen in die Filme induziert werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, gezielt Fremdphasen wie z. B. BaZrO_3 -Nanopartikel in die Filme einzubringen, um zusätzliche starke Pinningzentren zu erzeugen [56, 57, 59, 63, 177].

Kornausrichtung und Erzeugung großer Korngrenzenflächen

Das IBAD-Verfahren und die Verwendung von RABiTS sind zwei Ansätze, um das Korngrenzenproblem der Hochtemperatursupraleitung (Kapitel 3) zu lösen. Das Prinzip, das diesen Ansätzen zugrunde liegt, ist die Verkleinerung der Korngrenzenwinkel durch Ausrichtung der supraleitenden Körner. Die Ausrichtung der Körner wird bei modernen Bandsupraleitern unter großem Aufwand so weit getrieben, dass etwa 90% aller Korngrenzen einen Korngrenzenwinkel $\theta \lesssim 8^\circ$ besitzen [157, 178–181]. Dabei ist es möglich, die Kornausrichtung entlang bestimmter Achsen zu bevorzugen. So weist z. B. ein auf einem RABiTS-Band von AMSC hergestellter, und am Oak Ridge National Laboratory (ORNL) untersuchter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film eine bessere in-plane-Kornausrichtung als out-of-plane-Kornausrichtung auf (Abbildung 4.3).

Die Ausrichtung der Körner ist ein entscheidender Kostenfaktor bei der Herstellung von Bandsupraleitern. Beim IBAD-Verfahren z. B. müssen Pufferschichten mit aufwändigen Verfahren deponiert werden. Bei den RABiTS-Bändern gestalten sich vor allem die Walz- und Temperschritte um so aufwändiger, je besser die Kornausrichtung sein soll. Deshalb ist es von großer Wichtigkeit, die genauen Anforderungen an die Kornausrichtung bei Bandsupraleitern zu kennen. Nur wenn diese Anforderungen bekannt sind, kann der Herstellungsprozess hinsichtlich des Kosten/Nutzen Verhältnisses optimiert werden. Die diesbezüglich im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführten Untersuchungen werden im Kapitel 6 beschrieben.

Neben der Ausrichtung der Körner ist die bereits 1989 von Mannhart *et al.* [182] vorgeschlagene Erzeugung großer, effektiver Korngrenzenflächen eine ausgezeichnete Methode, um den schädlichen Einfluss der Korngrenzen zu vermindern [183–186]. In ersten Experimenten zeigen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten, die mittels PLD auf Ni/W-Bändern mit langen Körnern deponiert wurden in Längsrichtung der Körner einen bis zu vier mal so großen

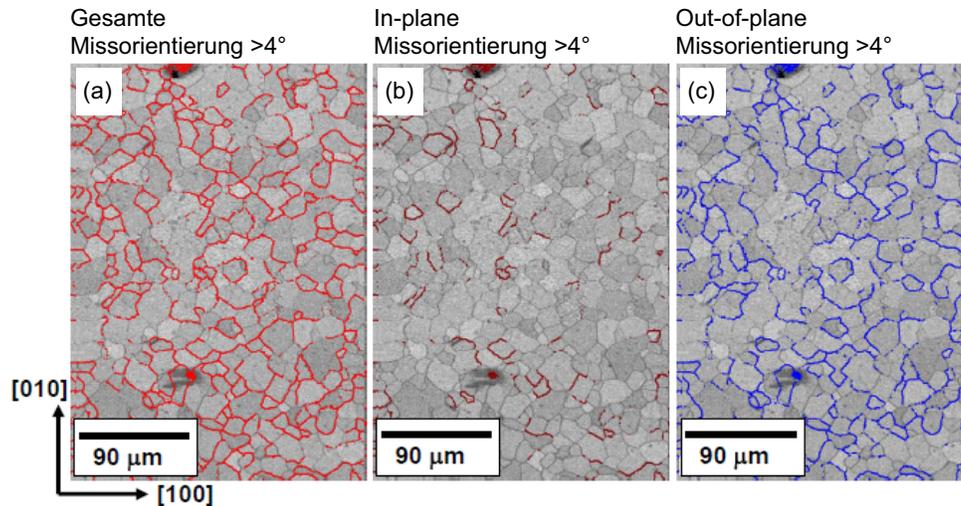


Abb. 4.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Korngrenzennetzwerkes eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films, der auf einem RABiTS-Band von AMSC hergestellt wurde. Durch Elektronenrückstreuerexperimente bestimmte Korngrenzen mit Missorientierungen $> 4^\circ$ sind farbig hervorgehoben. Dabei wurde folgende Auswahl getroffen: (a) Korngrenzen mit gesamter Missorientierung $> 4^\circ$, (b) Korngrenzen nur mit in-plane-Missorientierung $> 4^\circ$, (c) Korngrenzen nur mit out-of-plane-Missorientierungen $> 4^\circ$. Die Messungen und das Bild stammen von der Gruppe um A. Goyal (ORNL) (nicht veröffentlicht).

Strom ($2,35 \text{ MA/cm}^2$) wie in Querrichtung [178]. Die Resultate durchgeführter Simulationsrechnungen lassen dabei vermuten, dass durch Optimierung des Aspektverhältnisses der Körner sogar noch wesentlich höhere kritische Stromdichten erreichbar sind [77].

Selektives Dotieren

Die Wirtschaftlichkeit der Bandsupraleiter kann ebenfalls verbessert werden, indem ihre kritische Stromdichte erhöht wird. Für viele Anwendungen ist dabei die kritische Stromdichte auch in externen Magnetfeldern wichtig. Wie in diesem Kapitel bereits beschrieben, reduzieren die bei der Bandsupraleiterherstellung verwendeten aufwändigen Texturierungsverfahren die Korngrenzenwinkel so weit, dass in der supraleitenden Schicht kaum noch Großwinkelkorngrenzen enthalten sind. Trotzdem kann durch selektives Calcium-Dotieren die kritische Stromdichte der Bandsupraleiter effektiv erhöht werden.

Durch selektives Ca-Dotieren von RABiTS-Bandsupraleiterproben mittels Bi-Lagen konnte Hammerl [77] die kritische Stromdichte im Mittel um 30–50% vergrößern. Sowohl die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - als auch die $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten wurden dabei mit PLD gewachsen. In externen Magnetfeldern bis 8 T zeigten diese Proben sogar eine J_c -Erhöhung um fast einen Faktor 4. Weber *et al.* [187] zeigten, dass sich auch die kritische Strom-

dichte von IBAD-Bandsupraleiterproben durch selektives Dotieren erhöhen lässt. Auch in diesem Fall wurden die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - und $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten mittels PLD hergestellt. Die J_c -Vergrößerungsfaktoren betragen in Abhängigkeit vom J_c -Ausgangswert bis zu 2,2 (77 K). Die größte Erhöhung wurde bei niedrigen J_c -Ausgangswerten gefunden, während hohe J_c -Ausgangswerte durch das selektive Dotieren nicht signifikant vergrößert wurden. Die J_c -Erhöhungen blieben dabei in angelegten externen Magnetfeldern bis 8 T bestehen.

Ob die selektive Ca-Dotierung auch die kritische Stromdichte von Schichten erhöht, die mittels chemischer Beschichtungsverfahren hergestellt werden, war bis vor kurzem nicht bekannt. Diese Lücke konnte mit der vorliegenden Dissertation geschlossen werden (Kapitel 7). Es zeigt sich, dass die selektive Ca-Dotierung auch die kritische Stromdichte metallorganisch deponierter Bandsupraleiter signifikant erhöhen kann.

Mit der Methode des selektiven Ca-Dotierens existiert somit eine Möglichkeit, die kritische Stromdichte von RABiTS- und IBAD-Bandsupraleitern zu vergrößern. Dieses Potential wurde bei der Produktion der Bandsupraleiter bisher noch nicht genutzt. In der Industriekooperation mit Nexans wurde erstmals versucht, die selektive Ca-Dotierung in einen industriellen Herstellungsprozess einzugliedern (Kapitel 7).

In den bisherigen Kapiteln wurden einige Informationen zu Hochtemperatursupraleitern und Bandsupraleitern zusammengefasst. Die kommenden Kapitel enthalten nun eigene, neue Forschungsergebnisse. Vor Präsentation dieser Resultate, sollen allerdings die verwendeten experimentellen Techniken beschrieben werden.

5 Experimentelle Techniken

5.1 Substratpräparation

Die meisten in dieser Arbeit beschriebenen Schichten wurden epitaktisch auf SrTiO₃-Einkristallen oder -Bikristallen gewachsen. SrTiO₃-Einkristallsubstrate sind in guter Qualität kommerziell erhältlich und eignen sich aufgrund der geringen Gitterfehlpassung sehr gut für das Wachstum von YBa₂Cu₃O_{7- δ} -Schichten. SrTiO₃-Bikristallsubstrate mit Kleinwinkelkorngrenzen der relevanten Orientierungen waren, aufgrund der hohen technischen Anforderungen bei der Herstellung solcher Substrate, bislang kaum verfügbar. Im Rahmen dieser Arbeit konnten von der Firma Furuuchi [93] Bikristalle mit den Korngrenzenwinkeln 2°, 4°, 6° und 8° erworben werden. Damit konnte der technisch relevante Kleinwinkelbereich mit hoher Auflösung untersucht werden.

Um die Bikristallsubstrate optimal zu nutzen, wurden sie vor der Beschichtung in zwei Hälften gesägt. Anschließend wurden sie gereinigt. Vor dem Sägen wurde eine dünne ($\approx 1 \mu\text{m}$) Schutzschicht aus Fotolack auf das Substrat aufgebracht. Diese Maßnahme schützt die Substratoberfläche vor Verunreinigungen, die sich beim Sägen absetzen können. Danach wurde jedes Substrat für jeweils 10 Minuten im Ultraschallbad zuerst zwei mal in Aceton und dann einmal in Isopropanol gereinigt. Zwischen den Reinigungen in Aceton fand ein Säuberungsprozess der Substratoberflächen mit Isopropanol-getränktem, extra weichem Linsenpapier statt. Danach wurden die (001)-Oberflächen der SrTiO₃-Substrate durch Ätzen in einer gepufferten HF-Lösung (NH₄F:HF = 87,5:12,5; Merck) und einem anschließenden, 10-stündigen, Temperschnitt bei 950 °C TiO₂-terminiert [188, 189].

Nach dem Terminierungs-Prozess besitzen die Substrate sehr reine und wohldefinierte Oberflächen. Dies wurde durch routinemäßige Qualitätskontrollen mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) nachgewiesen (vgl. Abschnitt 6.2). Aufgrund der reinen Oberflächen können Defekte der Korngrenzen sehr gut abgebildet werden (Bildauswertung mittels WSxM [190]). Die mittels unserem AFM minimal detektierbare Größe der Defekte beträgt dabei lateral $\approx 5 \text{ nm}$ und vertikal $\lesssim 0,4 \text{ nm}$ (entspricht der Höhe einer SrTiO₃-Einheitszelle). Besonders wichtig ist die Qualitätskontrolle bei Bikristallsubstraten, da zusätzliche, nicht von der

Missorientierung der Einkristalle stammende, Defekte in den Korngrenzen die kritischen Stromdichten der Korngrenzen verringern können. Um derartige Artefakte zu vermeiden wurden alle verwendeten SrTiO_3 -Substrate hinsichtlich ihrer Defektdichte mit AFM untersucht. Bei diesen Untersuchungen ergab sich eine durchwegs geringe Defektdichte der Bikristallsubstrate (s. Abschnitt 6.2).

Durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sind noch kleinere Defekte nachweisbar als mit AFM, und die Mikrostruktur von Proben kann mit atomarer Auflösung bestimmt werden. TEM-Messungen der SrTiO_3 -Bikristallsubstrate und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen wurden in der Arbeitsgruppe um Amit Goyal (Oak Ridge National Laboratory) durch L. F. Allard durchgeführt. Mittels dieser Messungen konnten die typischen Defekte der verschiedenen Korngrenzentypen, wie z. B. Stufenversetzungen, nachgewiesen werden (s. Kapitel 6). Zusätzliche Defekte in den Korngrenzen wurden in diesen Messungen nur bei sehr wenigen SrTiO_3 -Bikristallen beobachtet. Die mittels dieser Bikristalle hergestellten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen wiesen allerdings, im Rahmen der Streuung der Messwerte, die gleichen J_c -Werte wie die anderen Korngrenzen auf.

Die Korngrenzenwinkel aller verwendeten Bikristall-Substrate wurden mit Hilfe von Röntgenbeugung (Laue-Verfahren) auf $0,2^\circ$ genau bestimmt. Ebenfalls mittels Röntgenbeugung wurden außerdem die verschiedenen Missorientierungskomponenten gemessen. Ungewollte zusätzliche Dreh- und Kipp-Komponenten der Korngrenzenwinkel waren bei allen verwendeten Bikristallen kleiner als $0,5^\circ$. Die Asymmetrie aller Korngrenzen betrug weniger als 1° .

In einigen Experimenten wurden auch RABiTS-Metallbänder als Substrate verwendet. Diese nur etwa $100\ \mu\text{m}$ dicken Bänder wurden vor den Beschichtungen mit Silberleitkleber auf SrTiO_3 -Einkristalle aufgeklebt, um sie nach der Deposition ohne Beschädigung vom Heizer entfernen zu können. Aus den verschieden langen, und etwa $1\ \text{cm}$ breiten Bändern wurden Stücke der Größe $\approx 1\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$ gestanzt. Dieser Schritt war erforderlich, um die Bänder in unserer PLD-Anlage beschichten zu können. Auch für die Durchführung induktiver Messungen ist die Probengröße auf diesen Wert beschränkt. Auf Sägen oder Schneiden wurde verzichtet, um Haarrisse in den Bändern in Richtung Substratmitte zu vermeiden. Derartige Haarrisse könnten bei einem späteren Aufheizprozeß zu weiteren Haarrissen im Pufferschichtsystem und damit auch in den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen führen. Durch das Stanzen werden, im Gegensatz zum Schneiden, nur Haarrisse erzeugt, die parallel zur Schnittkante verlaufen, und die sich somit nicht weiter ins Substrat fortsetzen können [77].

5.2 Probenherstellung mittels gepulster Laserablation

Die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten wurden mit gepulster Laserablation (pulsed laser deposition, PLD) hergestellt. Deshalb wird im Folgenden eine kurze Zusammenfassung dieser Beschichtungstechnik gegeben. Weiterführende Informationen sind z. B. in dem Überblicksartikel von Christen *et al.* [191] und den enthaltenen Referenzen zu finden.

Das PLD-Verfahren nutzt zur Ablation des so genannten Targets, das aus dem gleichen Material wie die herzustellende Schicht besteht, einen fokussierten, gepulsten Laserstrahl (Abbildung 5.1). Dabei wird das Targetmaterial aus einer dünnen Oberflächenschicht abla-

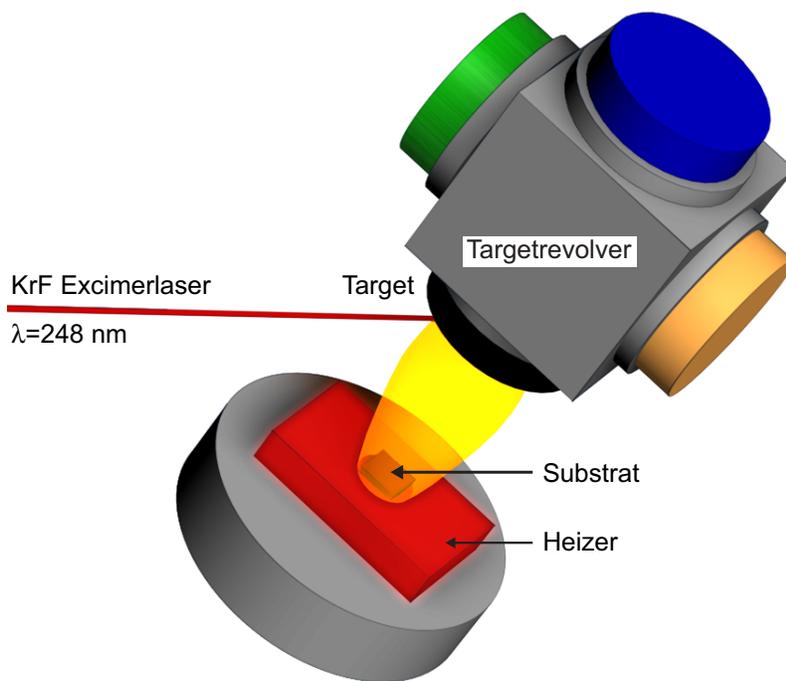


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Ablations-Depositionsanordnung bei der verwendeten PLD-Anlage (Grafik von A. Herrnberger).

tiert, bildet ein Plasma und scheidet sich schließlich auf einem Substrat ab. Der leuchtende Teil des Plasmas ist bei gegebenem Sauerstoffdruck um so breiter und länger, je größer die verwendete Laserpulsenergie ist, und wird „Plume“ genannt. Damit das Targetmaterial in stöchiometrischer Zusammensetzung vom Target ablatiert wird, muss die Energiedichte des Laserpulses einen bestimmten Schwellenwert überschreiten. Das Substrat wird vor der Deposition durch einen Heizer auf eine hohe, vom Targetmaterial abhängige Temperatur gebracht. Die hohe Temperatur ermöglicht aufgrund thermisch aktivierter Oberflächendiffusion den korrekten Einbau der Adatome in das Kristallgitter. Der PLD Prozess findet in einer Vakuumkammer statt, die ab Beginn der Target-Heizsequenz von einem genau definierten Sauerstofffluss durchströmt wird. Der Sauerstofffluss verhindert den Sauerstoffverlust des Targets beim Hochheizen und ermöglicht die korrekt Sauerstoffbeladung des deponierten Films.

Im Vergleich zu anderen Beschichtungsverfahren wie z. B. der nasschemischen Abscheidung (chemical solution deposition, CSD), chemischen Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) oder Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy, MBE) besitzt der PLD-Prozess einige Vorteile. Im Vergleich zu CSD und CVD können äußerst reine, hochwertige Filme mit sehr geringer Defektdichte hergestellt werden. Dies gilt aufgrund der hohen Laser-Energiedichte bei der Ablation auch für Materialien, die sich weit außerhalb des chemischen Gleichgewichts befinden. Im Vergleich zu MBE ist es mit PLD einfacher, stöchiometrische Filme herzustellen. Die Ursache dafür ist der bei der PLD-Technik stöchiometrische Abtrag vom Target. Bei Verwendung der MBE-Technik ist eine aufwändige Kalibrierung vor der Deposition nötig, um stöchiometrische Filme herstellen zu können. Bei der großtechnischen Herstellung dünner Schichten hat sich die Laserablation dennoch nicht durchgesetzt. In diesem Bereich werden Verfahren eingesetzt und entwickelt, die besser skalierbar sind und höhere Durchsätze ermöglichen. Für die Grundlagenforschung aber ist und bleibt die Herstellung dünner Schichten mittels PLD aufgrund der hervorragenden Qualität der Schichten und der hohen Reproduzierbarkeit in der Filmherstellung unverzichtbar.

Die verwendete PLD-Anlage wurde an unserem Lehrstuhl entwickelt und aufgebaut (Abbildungen 5.2 und 5.3). Unsere Anlage enthält zwei Beschichtungskammern (PLD-1 und PLD-2), die unabhängig voneinander genutzt werden können. Der Laserstrahl tritt ent-

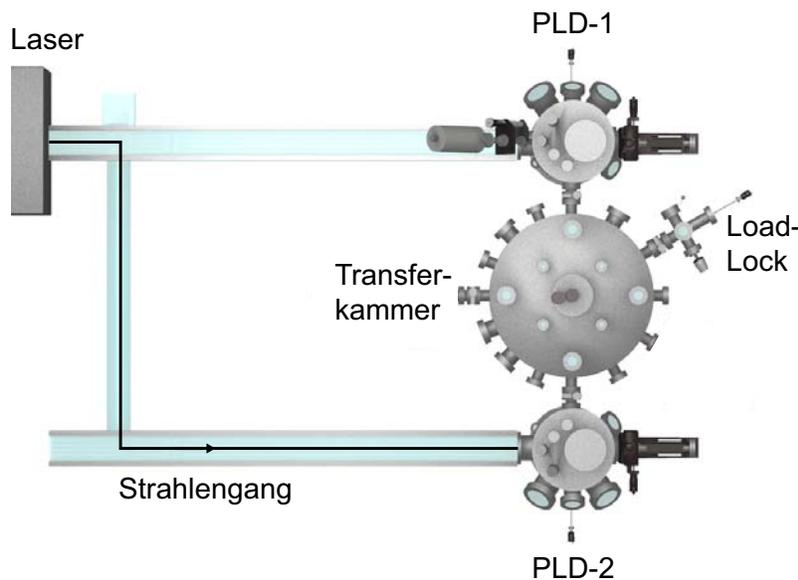


Abb. 5.2: Schematische Darstellung der verwendeten PLD-Anlage (von A. Schmehl). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind einige Geräte der Anlage, wie z. B. das RHEED-System (Reflection High Energy Electron Diffraction), die Ionenätzkammer und die Sputterkammer, nicht eingezeichnet.

weder in die PLD-1-Kammer ein, oder wird bei Bedarf über einen klappbaren Spiegel in die PLD-2-Kammer gelenkt. Alle PLD- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme wurden in der PLD-2-Kammer hergestellt, die fast ausschließlich für die Deposition von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ verwendet wird, um das Risiko einer Kontamination der Filme möglichst gering zu halten. Der Hintergrunddampfdruck aller Restgase betrug vor den Depositionen unter $2,0 \times 10^{-7}$ mbar. PLD-1 und

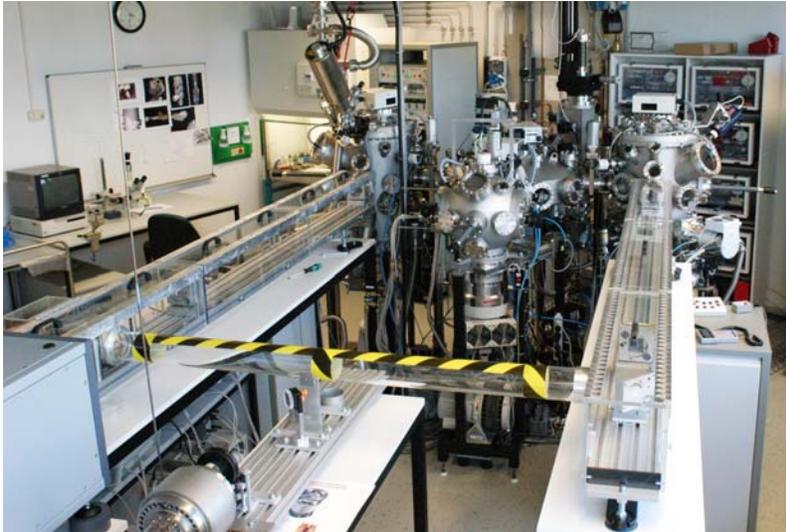


Abb. 5.3: Foto der verwendeten PLD-Anlage. Der Laser ist in der linken unteren Ecke des Bildes sichtbar, die beiden Ablationskammern PLD-1 und PLD-2 jeweils an den Enden der optischen Wege. Oberhalb der PLD-1-Kammer ist das RHEED-System zu erkennen. In der Mitte sind die Ionenätzkammer (Vordergrund) und die Transferkammer zu sehen.

PLD-2 werden beide über eine Transferkammer mit Hintergrunddruck $\approx 1 \times 10^{-7}$ mbar beschickt. Die separate, kleinvolumige load-lock-Kammer ermöglicht ein schnelles Einschleusen der Proben in die Anlage. Der verwendete, gepulste, Hochleistungslaser ist ein KrF-Excimerlaser (excited dimer laser, LPX-300) von Lambda-Physik. Die Wellenlänge des Lasers beträgt $\lambda_{\text{KrF}} = 248$ nm, die Pulsdauer ≈ 30 ns. Die maximale Pulsenergie ist ≈ 1200 mJ, und die Pulsfrequenz kann zwischen 1 Hz und 50 Hz variiert werden.

Durch eine Blende werden inhomogene Teile des Laserstrahls ausgeblendet. Anschließend wird der Laserstrahl mit einer Linse auf das Target fokussiert. Die von den einzelnen Laserpulsen getroffene Targetfläche beträgt etwa $1,5 \text{ mm} \times 1,9 \text{ mm}$. Die mittlere Energiedichte auf der Targetoberfläche wurde auf ≈ 500 mJ eingestellt.

Das Target befindet sich in einer Trommel, in die maximal vier Targets gleichzeitig eingebaut werden können und die sich in allen drei Raumrichtungen computergesteuert bewegen lässt. Die Trommel wird in der Ebene senkrecht zur Laserachse gerastert, um einen gleichmäßigen Abtrag der Targetoberfläche zu gewährleisten und die Bildung von so genannten Droplets¹ zu minimieren. Die Position des Targets in der Laserachse wird während der Deposition nachjustiert, damit der Laserstrahl immer auf die Targetoberfläche fokussiert ist. Laserachse und Targetoberfläche schließen einen Winkel von etwa 45° ein.

Die Targets werden vor jeder Deposition mit Sandpapier glatt geschliffen und anschließend mit Isopropanol und extra weichem Linspapier gereinigt. Durch diese Behandlung werden Ablationsspuren entfernt und die Targetoberfläche wird vor jeder Deposition in einen reproduzierbaren Zustand gebracht. Außerdem erzeugt die Behandlung eine besonders glatte Targetoberfläche, wodurch sich weniger Droplets bilden.

¹Droplets sind stöchiometrische oder nicht-stöchiometrische Tröpfchen des Targetmaterials in flüssiger Phase, die sich beim Auftreffen des Lasers auf die Targetoberfläche bilden können. Die Droplets, die auf das Substrat auftreffen, führen zu unerwünschten Defekten im wachsenden Film. Die Zahl der entstehenden Droplets nimmt dabei mit der Anzahl von Laserpulsen zu, die auf eine Stelle des Targets treffen. Ursache hierfür ist die mit der Zahl der Pulse zunehmende Rauheit der Targetoberfläche.

Vor der Filmherstellung wird die zur Ablation vorgesehene Targetfläche zwei mal vom Laser abgerastert, um mikroskopische Unreinheiten zu entfernen. Die Substrate werden mit Silberleitkleber auf einen eigens konstruierten, ein- und ausschleubaren, Heizer aufgeklebt, um einen guten thermischen Kontakt zu gewährleisten. Der Heizer wird vor jedem Aufkleben des Substrats von verbliebenen Silberleitkleberresten befreit. Die Temperatur der Probe wird indirekt durch ein außerhalb der Kammer montiertes Pyrometer gemessen. Targetoberfläche und Substratoberfläche sind parallel ausgerichtet.

Sauerstoffbeladung

Die Deposition der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - und $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten findet bei $\approx 760^\circ\text{C}$ Heizertemperatur statt. Das Aufheizen bis zu dieser Temperatur geschieht rechnergesteuert in mehreren Schritten (Abbildung 5.4). Die Deposition wird erst bei stabiler Temperatur gestartet. Der Sauerstofffluss während des Aufheizens und der Deposition beträgt 10 sccm (standard cubic centimeters), der Hintergrunddruck 0,25 mbar. Der Sauerstoffhintergrund

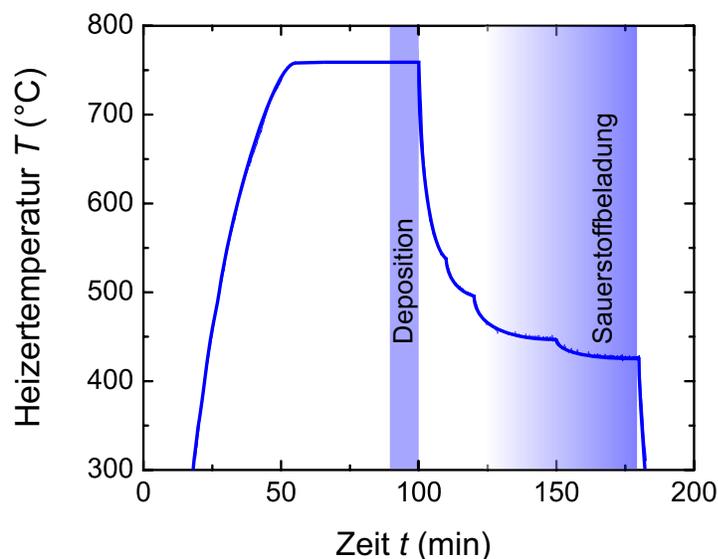


Abb. 5.4: Typische Heizertemperaturkurve für die Herstellung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - und $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten.

verhindert übermäßigen Sauerstoffverlust des Substrats und der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht bei hohen Temperaturen. Die korrekte Sauerstoffbeladung der Schichten ist eine Grundvoraussetzung für gute Schichteigenschaften. Besonders wichtig ist die korrekte Sauerstoffbeladung für den Übergang des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ von der tetragonalen, antiferromagnetischen Phase in die orthorhombische, supraleitende Phase bei etwa 420°C . Deshalb wird die Kammer direkt nach der Deposition mit etwa 500 mbar Sauerstoff (Reinheit 5.0) gefüllt und die Heizertemperatur rechnergesteuert in definierten Intervallen reduziert. Nach dem strukturellen Phasenübergang von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ wird bei etwa 400°C der Heizstrom abgeschaltet, wodurch sich die Probe schließlich auf Raumtemperatur abkühlt. Die glei-

chen Herstellungsbedingungen werden auch für die Depositionen der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - und $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten auf RABiTS-Proben verwendet. Die detaillierten Herstellungsparameter sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Wachstumsmodi

Beim epitaktischen Wachstum dünner $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme mittels gepulster Laserablation (PLD, vgl. Abschnitt 5.2) können in Abhängigkeit der Depositionsparameter verschiedene Wachstumsmodi auftreten. Da die Mikrostruktur, und damit auch die physikalischen Eigenschaften der hergestellten Filme, vom Wachstumsmodus abhängt, werden die grundlegenden Modi im Folgenden kurz erläutert.

Das PLD-Verfahren nutzt hochenergetische Laserpulse, um Atome von einem Target zu ablatieren. Ein Teil der ablatierten Targetatome trifft auf die Substratoberfläche und wird zu Adatomen. Zwischen den einzelnen Laserpulsen bewegen sich die Adatome durch Diffusion auf der Substratoberfläche, bis sie sich an einem energetisch günstigen Ort anlagern. Auf diese Weise werden mehr und mehr Atome in das Kristallgitter des wachsenden Films eingebaut. Dieser Vorgang kann auf verschiedene Arten ablaufen, die als Wachstumsmodi bezeichnet werden. Welcher Wachstumsmodus realisiert wird, hängt von zahlreichen Faktoren ab, von denen hier nur die wichtigsten erwähnt werden. Eine umfassendere Diskussion findet sich z. B. in Ref. [192].

Welche Orte die energetisch günstigsten für die Anlagerung von Adatomen sind, wird vor allem durch die materialabhängigen freien Energien von Substratoberfläche, Filmoberfläche und Substrat/Film-Grenzfläche bestimmt. Durch Variation der Depositionsbedingungen, wie z. B. der Temperatur, dem Hintergrunddruck und der Pulsrate, kann jedoch das Wachstum geändert werden, da sie einen großen Einfluss auf physikalische Parameter, wie z. B. der Diffusionslänge der Adatome auf der Substratoberfläche oder der Übersättigung am Substrat besitzen. Ein für den Wachstumsmodus weiterer bedeutender Faktor ist die Oberflächenstruktur des Substrates. Da die Oberflächenebene eines Substrates im Regelfall nicht exakt senkrecht zu einer der Kristallachsen ausgerichtet ist, kommt es zur Bildung einer Oberflächenstruktur mit Stufen und Terrassen. Im Idealfall besitzen dabei die Terrassen alle die gleiche Länge L_T und die Stufen die Höhe einer Einheitszelle (Abbildung 5.5). Die Terrassenlänge wird durch den vizinalen Winkel α bestimmt, die Orientierung relativ zu den Kristallachsen durch einen weiteren Winkel β .

Stufen an der Oberfläche stellen für die Keimbildung einen energetisch günstigen Ort dar, deshalb geht das Wachstum von diesen Stufen aus, falls die Terrassenlänge des Substrats deutlich kleiner als die Diffusionslänge der Adatome ist (Abbildung 5.6). Dieser Wachstumsmodus wird als Stufenfließen bezeichnet. Falls die Summe der freien Energien von Filmoberfläche und Grenzfläche geringer ist als die freie Energie der Substratoberfläche,

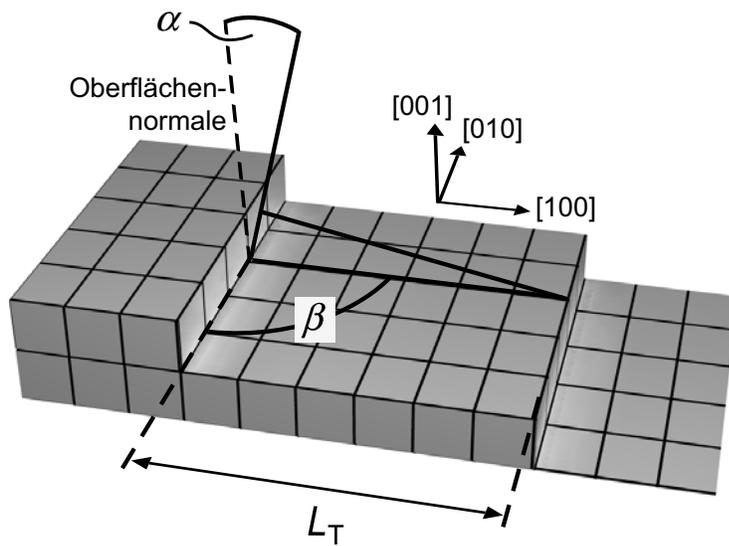


Abb. 5.5: Schematische Darstellung einer Substratoberfläche mit vicinalem Winkel α . Die Orientierung der Substratstufen relativ zu den Kristallachsen wird durch den Winkel β beschrieben. In dem gezeichneten Fall sind die Substratstufen parallel zur $[010]$ -Richtung ausgerichtet, d. h. $\beta = 90^\circ$ (nach Ref. [193]).

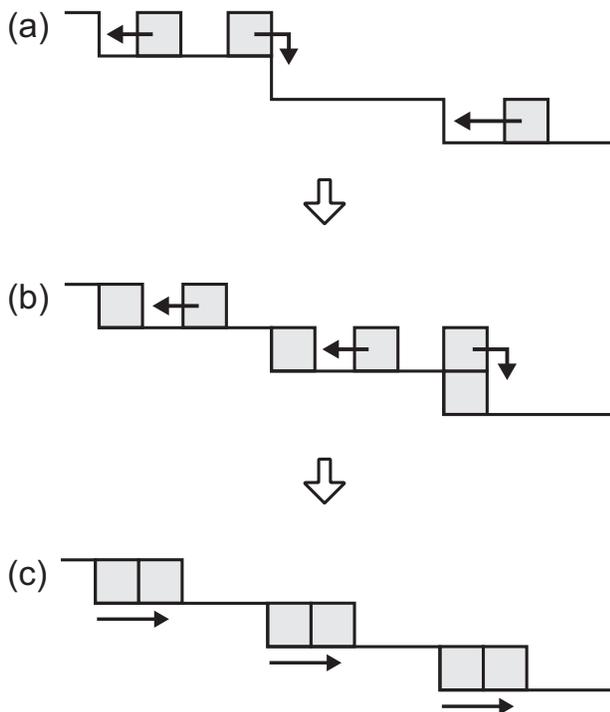


Abb. 5.6: Schematischer Ablauf des Filmwachstums durch Stufenfließen auf einer Substratoberfläche mit Terrassen, deren Länge kleiner als die Diffusionslänge der Adatome ist (Querschnittsskizze nach Ref. [191]). Dargestellt sind Perovskiteinheiten (graue Blöcke), die sich (a) durch Diffusion auf der Substratoberfläche bewegen, bis sie sich an den energetisch vorteilhaften Substratstufen anlagern (b) und (c).

wächst der Film typischerweise Schicht-für-Schicht. Bei diesem Wachstumsmodus wird erst dann eine weitere Einheitszellenlage gebildet, wenn die vorherige Lage vollständig abgeschlossen wurde. Bei relativ schwacher Bindung des Films zum Substrat tritt häufig Inselwachstum auf (Volmer-Weber-Modus, Abbildung 5.7). Gefördert wird dieser Wachstumsmodus vor allem durch eine hohe Übersättigung am Substrat, die z. B. aufgrund geringer Substrattemperatur, hoher Depositionsrate oder hohem Hintergrunddruck auftreten kann. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme wachsen unter Verwendung typischer Parameter bei der gepulsten La-

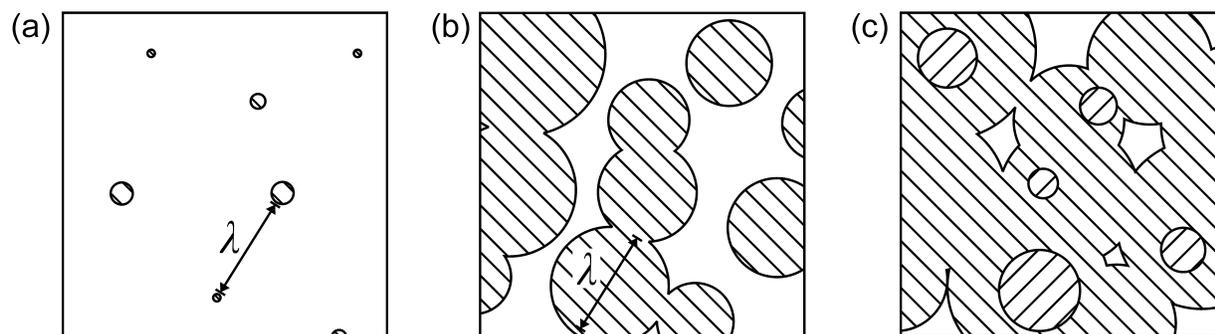


Abb. 5.7: Schematische Darstellung einer möglichen Form des Inselwachstums (Aufsicht). (a) Keimbildung mit charakteristischem Abstand λ . Das Zusammenwachsen der Inseln (b) setzt ein, wenn die Inseln eine Größe von $\approx \lambda$ erreicht haben. Die Bildung der darauffolgenden Schicht (c) beginnt, sobald die typische Inselgröße $\geq \lambda$ ist (nach Ref. [191]).

serablation auf SrTiO_3 -Substraten zunächst Schicht-für-Schicht (wenige Mono-Lagen) und dann in Inseln (Stranski-Krastanov-Modus) [52]. Ursache für diesen Effekt ist die relativ starke Bindung zwischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und SrTiO_3 , und die relativ schwache Bindung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einheitszellenlagen untereinander. Bei Verwendung von SrTiO_3 -Substraten mit besonders kleiner Terrassenlänge kann $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ allerdings auch im Modus des Stufenfließens aufwachsen.

Die von uns verwendeten einkristallinen Substrate besitzen vizinale Winkel von $0,1-1,0^\circ$. Diese vizinalen Winkel führen zu durchschnittlichen Stufenlängen von 23–229 nm, bei denen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ typischerweise Inselwachstum zeigt. Größere vizinale Winkel weisen die in dieser Arbeit benutzten Bikristallsubstrate mit out-of-plane-Korngrenzen auf. Bei diesen Substraten beobachtet man mit steigendem vizinalen Winkel, wie erwartet, einen Übergang des Wachstumsmodus von Schicht-für-Schicht zu Stufenfließen (s. Abschnitt 6.3).

Kristalle und dünne Filme der $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Familie (R steht für Yttrium oder ein Element der seltenen Erden) zeigen typischerweise Verzwillingung, die in Form zweier Zwillingspaare vorliegt [101, 193–195]. Dieser Effekt führt zur Bildung von vier Ausrichtungsdomänen, die sich in Röntgenbeugungsexperimenten geeigneter Anordnung durch eine vierfache Aufteilung der Reflexionsmaxima zeigen. Die Missorientierung der Zwillingkorngrenzen entspricht dabei einer in-plane-Missorientierung [101]. Die relative Häufigkeit der Ausricht-

tungsdomänen wird durch den vizinalen Winkel und die Orientierung der Substratstufen relativ zu den Kristallachsen des Substrats beeinflusst [193, 195].

5.3 Probenstrukturierung

Die meisten Proben wurden für Transportmessungen in 4-Punkt-Konfiguration strukturiert. Die Strukturierung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme erfolgte durch Fotolithografie unter Reinraumbedingungen und anschließendes nasschemisches Ätzen in einer H_3PO_4 -Lösung. Das Bild der Maske wurde nach dem Aufschleudern einer etwa $1\ \mu\text{m}$ dicken Photolackschicht in einem Positivprozess auf die Probe übertragen. Für die J_c -Messungen der Korngrenzen und Körner wurden die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme so strukturiert, dass $3\text{--}5\ \mu\text{m}$ breite und $20\ \mu\text{m}$ lange Brücken in 4-Punkt-Anordnung gemessen werden konnten (Abbildungen 5.8 und 5.9). Zur Verkleinerung der Kontaktwiderstände wurden auf die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme Kontaktflächen aus Gold aufgesputtert. Das nasschemische Ätzen dieser Filme hat den Vorteil, dass die Säure nur den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film angreift, nicht aber das SrTiO_3 -Substrat. Dieser Effekt ermöglicht die Bestimmung des Querschnitts jeder einzelnen Brücke mittels AFM (Abbildung 5.9). Da die Korngrenze auf den AFM-Bildern nicht immer klar zu erkennen war, wurde der Fehler der Korngrenzenquerschnitte zu 20% abgeschätzt. Da dieser Fehler der kritischen Stromdichte einer Brücke relativ groß ist, wurden 6–8 Korngrenzenbrücken jeder Probe gemessen und die Mittelwerte berechnet.

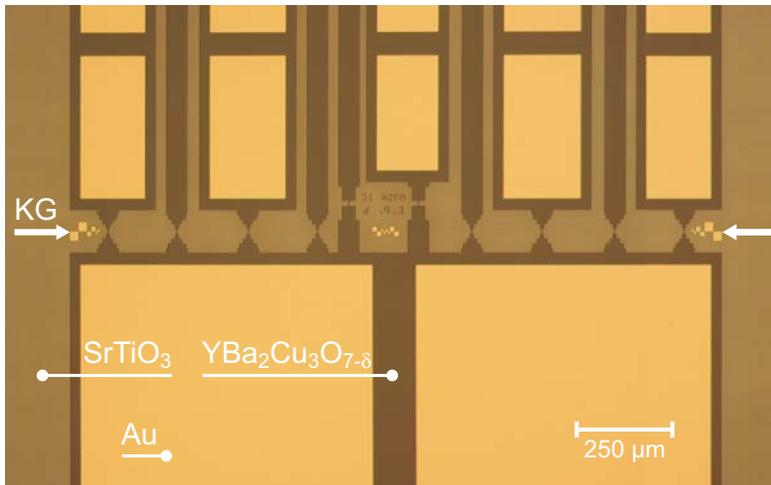


Abb. 5.8: Lichtmikroskopische Aufnahme einer für Transportmessungen fertig strukturierten bikristallinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Probe. Die Position der Korngrenze (KG) ist mit Pfeilen gekennzeichnet.

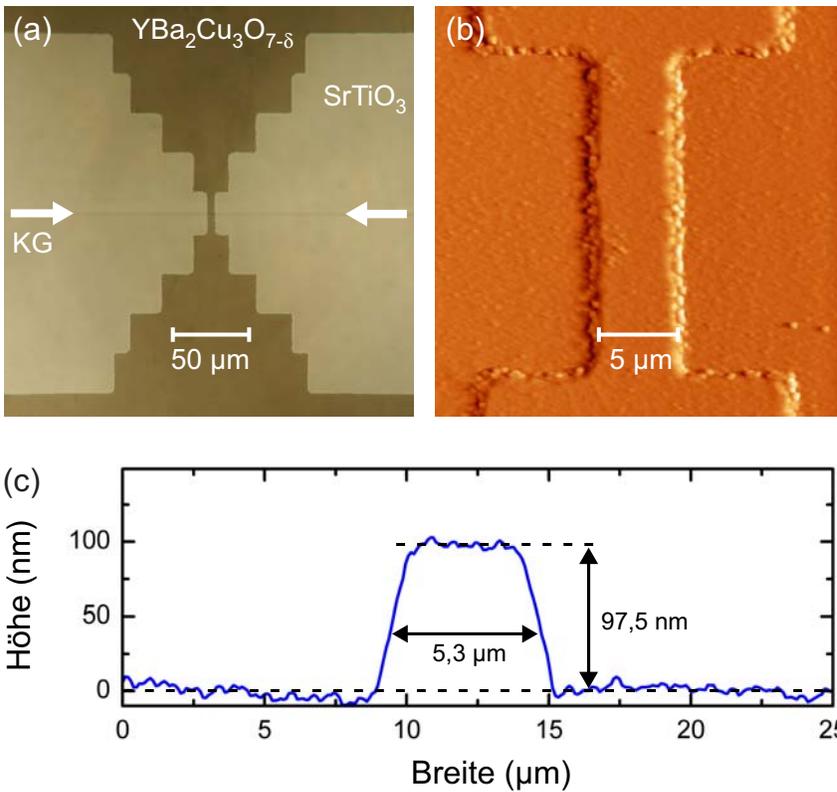


Abb. 5.9: Strukturierte Messbrücke mit Korn-grenze (KG). (a) mikro-skopische Aufnahme mit Durchlicht, (b) Amplitudenfehlersignal der AFM-Messung und (c) AFM Höhenprofil der Messbrücke nahe der Korn-grenze.

5.4 Transportmessungen

Die Transportmessungen der kritischen Stromdichten und kritischen Temperaturen wurden in 4-Punkt-Anordnung in einer magnetisch abgeschirmten Kammer (Restfeld $< 0,05 \mu\text{T}$) durchgeführt. Die Verwendung eines am Lehrstuhl entwickelten nicht-magnetischen Probenstabes ermöglichte die Messung der Proben bei tiefen Temperaturen. Der Probenstab ist für Messungen in Kannen mit Kryoflüssigkeiten bis $4,2 \text{ K}$ optimiert und folgendermaßen aufgebaut: An der Spitze des Probenstabes befindet sich ein Sensorkopf aus Kupfer, an dem der Probenhalter befestigt wird (Abbildung 5.10). Der elektrische Kontakt zwischen Probenhalter und den Zuleitungen des Sensorkopfs wird mit 10 Federkontakten hergestellt. Der Sensorkopf enthält eine Siliziumdiode zur Temperaturmessung und ist vom übrigen Teil des Probenstabes thermisch entkoppelt. Der übrige Teil des Probenstabes besteht aus einem Stahlrohr, durch das die abgeschirmten elektrischen Zuleitungen geführt sind. Das obere Ende des Probenstabes befindet sich auf Zimmertemperatur. Der elektrische Kontakt zwischen Probenhalter und Probe wird durch drahtgebundene (kalt verschweißte) Aluminiumdrähte hergestellt (Abbildung 5.11). Die Messung der Strom-Spannungskennlinien ($V(I)$ -Kennlinien) erfolgte mit einer speziellen analogen Stromquelle, die für supraleitende Proben optimiert ist. Diese, nach unseren Spezifikationen außer Haus gebaute [196], erdfreie Quelle kann verschiedene Stromverläufe variabler Amplitude und Frequenz liefern.

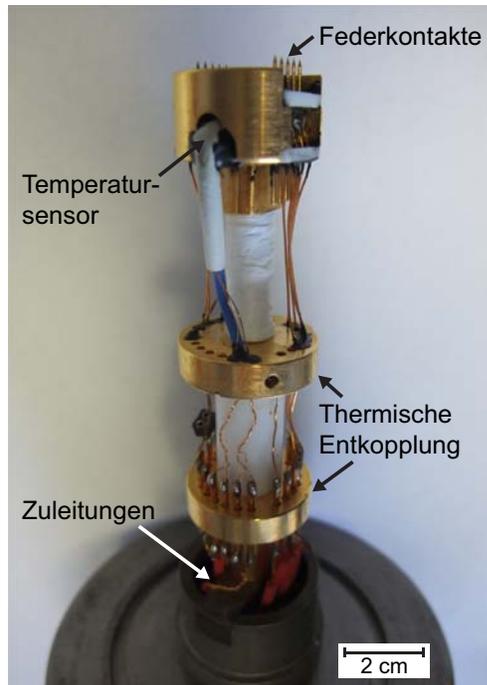


Abb. 5.10: Sensorkopf des für die Transportmessungen verwendeten Probenstabs. Die Länge des Probenstabs beträgt ca. 10 cm, der Durchmesser ca. 2 cm.

Für die Aufnahme der $V(I)$ -Kennlinien wurde ein sägezahnförmiger Strom mit manuell geregelter Amplitude über die Probe geführt und die an der Probe abfallende, verstärkte Spannung in einem Mehrkanaloszilloskop detektiert. Die $V(I)$ -Kennlinien wurden für die Auswertung von einem Rechner aus dem Oszilloskop ausgelesen und gespeichert. Als Spannungskriterium für das Erreichen des kritischen Stromes wurde bei allen Messungen $1 \mu\text{V}$ verwendet. Dies entspricht, bis auf einen Faktor 2, den Kriterien der meisten publizierten J_c -Messungen von Korngrenzen. Die Ursache dafür, dass kein kleinerer Wert

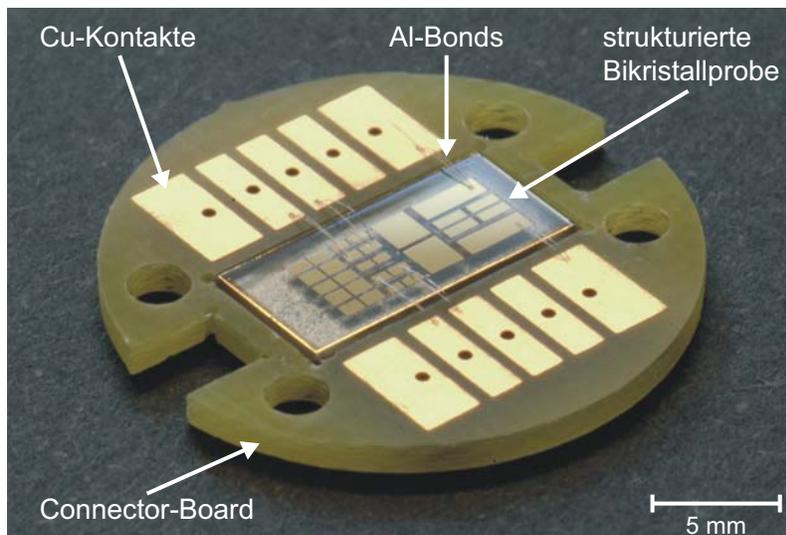


Abb. 5.11: Foto einer strukturierten und mit Drahtbonden kontaktierten Bikristallprobe im Probenhalter (Connector-Board). Über die Kupferflächen wird der Kontakt zu den Federkontakten des Probenstabs hergestellt.

verwendet wurde, waren die sehr hohen I_c -Werte einiger Körner und Kleinwinkelkorn-
grenzen (> 200 mA, 4,2 K, Abbildung 5.12). Um diese Ströme den $10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ großen
Bikristallen zuführen zu können, standen teilweise nur Kontaktflächen von $0,6\text{ mm}^2$ zur Ver-
fügung. Bei den maximalen Strömen treten an solchen Kontakten Thermospannungen der
Größenordnung 100 nV auf. Außerdem treten bei den Zuleitungen in unserem Probenstab
Induktionsspannungen der gleichen Größenordnung auf, wodurch kleine Hysteresen der
 $V(I)$ -Kennlinien entstehen. Mit dem Kriterium von $1\text{ }\mu\text{V}$ konnten für die Auswertung aller
gemessenen $V(I)$ -Kennlinien dennoch Rohdaten verwendet werden. Bei Auswertung der

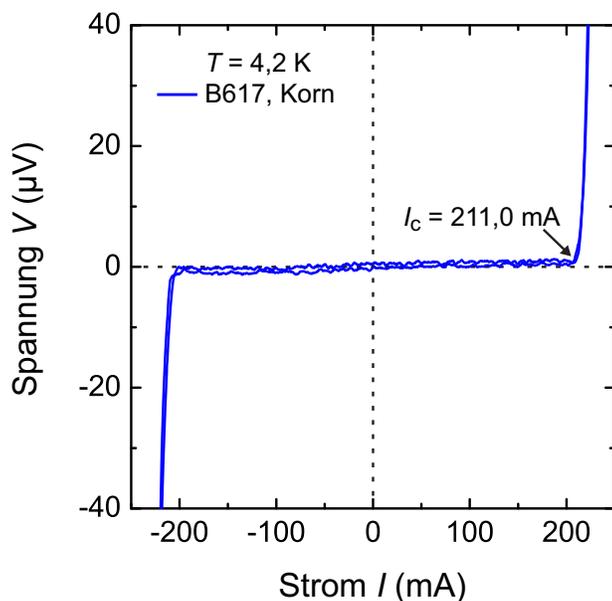


Abb. 5.12: Strom-Spannungskennlinie eines Stegs im Korn einer Bikristallprobe (B617, 4° -[100]-Drehkorngrenze) im Eigenfeld (4,2 K). Die kritische Stromdichte des Stegs beträgt bei dieser Temperatur $56,6\text{ MA/cm}^2$.

Kennlinien mit Kriterien von $0,2\text{--}1\text{ }\mu\text{V}$, was für einen Teil der Messungen möglich war, änderten sich die ermittelten J_c -Werte maximal um 3% . Ursache für diesen kleinen Effekt der Kriteriumsänderung ist die große Steigung der $V(I)$ -Kennlinien der Bikristallkorn-
grenzen für Stromdichten $J > J_c$ (Abbildung 5.13). Im Bereich kleiner Spannungsabfälle, der in dieser Arbeit nicht näher untersucht werden konnte, wurden sogar noch größere Steigungen der $V(I)$ -Kennlinien von Korn-
grenzen beobachtet. So fanden z. B. Kalisky *et al.* [197], dass sich der aus den Kennlinien bestimmte kritische Strom von 24° - und 5° -[001]-Kippkorn-
grenzen nur um wenige Prozent verändert, wenn das Spannungskriterium zwischen einigen fV und einem pV variiert wird². Im Gegensatz zu Bikristallproben kann z. B. bei Bandsupraleitern kein Kriterium von $1\text{ }\mu\text{V}$ verwendet werden, da die $V(I)$ -Kennlinien dieser Proben nahe der kritischen Stromdichte eine viel geringere Steigung besitzen, und der Fehler der Messung somit zu groß würde [199, 200].

²Kalisky *et al.* führten ihre Messungen mittels Raster-Hall-Mikroskopie [198] durch. Dabei wurde eine sehr hohe Spannungsaufösung von etwa $0,2\text{ fV}$ erreicht. Die Steigung der $V(I)$ -Kennlinien änderte sich bei diesen Messungen im Temperaturbereich zwischen 10 K und 50 K nur geringfügig.

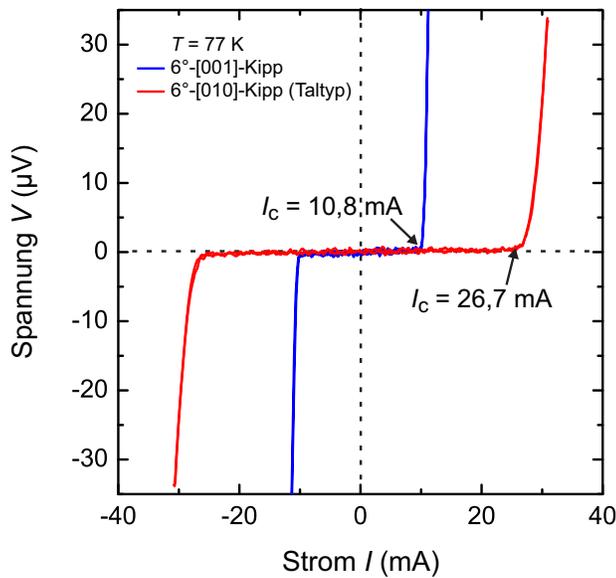


Abb. 5.13: Strom-Spannungskennlinien einer 6° -[001]-Kippkorngrenze (Probe B602) und einer 6° -[010]-Kippkorngrenze (Taltyp, Probe B607) im Eigenfeld (77 K). Die kritischen Stromdichten der Korngrenzen sind bei dieser Temperatur $2,4\text{ MA/cm}^2$ ([001]-Kippkorngrenze) bzw. $5,3\text{ MA/cm}^2$ ([010]-Kippkorngrenze).

Ein wichtiger Punkt, der bei der Durchführung von Experimenten an Supraleitern beachtet werden muss, ist die Vermeidung von Spannungsschwankungen im Stromnetz sowie von statischen Aufladungen, die zur Zerstörung der kontaktierten Stege führen können. Zu diesem Zweck wurde ein Trenntransformator als Bindeglied zwischen dem öffentlichen Stromnetz und den verwendeten Geräten eingesetzt. Außerdem wurde der eigene Körper bei Durchführung der Experimente mittels eines Erdungsbands geerdet.

Zur Messung der $R(T)$ -Kennlinien wurde der elektrische Widerstand von Messbrücken in den Körnern der Proben mit konstantem Betrag des Stroms ($\lesssim 10\ \mu\text{A}$) nach dem Ohmschen Gesetz bestimmt (Stromquelle Keithley 2000, Spannungsmessgerät Keithley 2400). Um den Einfluss von Thermospannungen auszumitteln, wurde bei der Messung eines Datenpunkts automatisch mehrmals die Polarität des Stromes gewechselt. Die Temperatur der Proben wurde über die Position des Probenstabes in einer Heliumkammer variiert.

Transportmessung der kritischen Stromdichten im Magnetfeld

Für Transportmessungen im Magnetfeld stand ein Magnet-Kryostat der Firma Oxford zur Verfügung, der mit Hilfe eines supraleitenden Magneten eine magnetische Flussdichte von bis zu 8 T erzeugen kann. Wird zusätzlich die Lambda-Stufe verwendet, beträgt die maximal erzeugbare Flussdichte 10 T . Durch das „variable temperature interface“ des Kryostaten kann die Temperatur der Probe auf Werte zwischen $1,8\text{ K}$ und 320 K eingestellt werden. Für Messungen im Oxford-Kryostaten wurde ein spezieller Probenstab eingesetzt, der zur Temperaturbestimmung mit einem Magnetfeld-unempfindlichen Cernox-Widerstand ausgerüstet ist. Magnetfeldabhängige Transportmessungen sind relativ zeitaufwändig, da

die gesamte Probe vor jeder neuen Messung auf eine Temperatur höher als T_c aufgewärmt werden muss, da sonst in der Probe gepinnter, magnetischer Fluss die Messung von Neufeldkurven verhindern würde.

Bei der Messung der Magnetfeldabhängigkeit kritischer Stromdichten von Korngrenzen traten außerdem Schwierigkeiten auf, aufgrund derer einige Messungen wiederholt werden mussten: Da die kritische Stromdichte einiger Korngrenzen durch das Anlegen externer Magnetfelder extrem stark reduziert wird, und zu hohe Bias-Ströme zur Zerstörung der Messbrücken führen, muss praktisch gleichzeitig mit der Erhöhung der magnetischen Flussdichte die Amplitude des Bias-Stromes reduziert werden. Dabei muss die Stromamplitude aber immer größer als der kritische Strom der Korngrenze bleiben, um J_c aus den aufgezeichneten $V(I)$ -Kennlinien bestimmen zu können. Ein weiteres Problem bei der Durchführung der Messungen ist die Empfindlichkeit des Messsignals gegenüber Störsignalen durch z. B. in Nachbarräumen eingeschaltete Geräte.

5.5 Induktive Messungen

Die induktive Messung der kritischen Stromdichte und der kritischen Temperatur eines supraleitenden Filmes bietet, im Vergleich zur Transportmessung, einige Vorteile. So muss der Film nicht, wie in den allermeisten Fällen bei Transportmessungen nötig, strukturiert werden. Der ursprüngliche Film bleibt also erhalten und steht für weitere Messungen zur Verfügung (z. B. für Röntgendiffraktometrie). Außerdem kommt der Film mit keinen Chemikalien in Berührung, die eventuell die Eigenschaften des Filmes beeinflussen könnten. Bei induktiven Messungen werden aufgrund des Messprinzips größere Bereiche der Probe untersucht, ohne dass mehrere Messungen nötig sind. Ein Nachteil der induktiven J_c -Messung gegenüber der Transportmessung ist die geringere Messgenauigkeit, die hauptsächlich von Selbstinduktionseffekten limitiert wird. Im Folgenden wird kurz das Prinzip induktiver Messungen der kritischen Stromdichte und der kritischen Temperatur dargestellt, sowie unser Messaufbau beschrieben. Für weitere Einzelheiten sei auf die Literatur verwiesen (z. B. [201–204]).

Das induktive Messprinzip nutzt eine Spule, die möglichst nahe über den zu messenden supraleitenden Film gebracht wird (Abbildung 5.14). Der Spulenquerschnitt muss dabei klein im Vergleich zur Probenoberfläche sein. An die Spule wird eine Wechselspannung variabler Amplitude und fester Frequenz im kHz-Bereich angelegt, die zu einem ac-Spulenstrom führt, der am Ort des supraleitenden Filmes ein ac-Magnetfeld erzeugt. Im Fall von J_c -Messungen wird die Amplitude der Wechselspannung und damit des ac-Magnetfeldes schrittweise erhöht. Zunächst wird das ac-Magnetfeld der Spule von dem supraleitenden Film vollständig abgeschirmt. Bei Erreichen eines kritischen Spulenstromes $I_{c,Spule}$ dringt das von der Spule erzeugte Magnetfeld während einer kurzen Phase

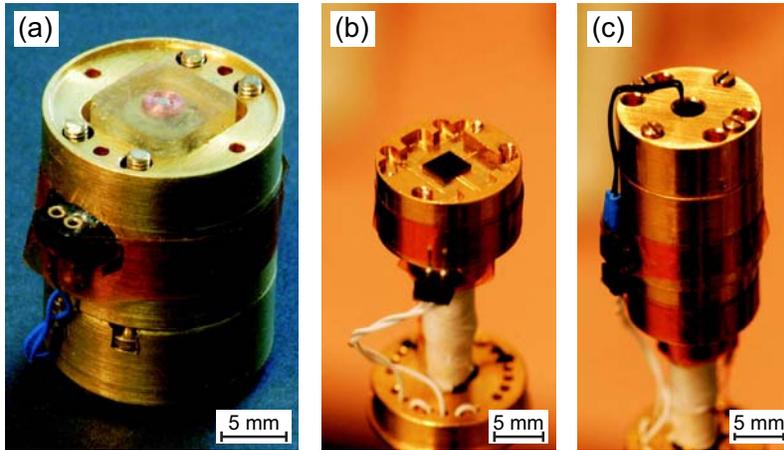


Abb. 5.14: Fotografien des verwendeten, an unserem Lehrstuhl gebauten, Systems zur induktiven Messung kritischer Ströme und Temperaturen. (a) In Epoxidharz eingegossene Spule. (b) Sensorkopf des Probenstabs mit Probe. (c) Sensorkopf mit montierter Spule. Die Spule wird durch eine Feder auf den Film gedrückt (aus Ref. [205]).

des ac-Zyklus in den supraleitenden Film ein. Dieser Effekt induziert in der Spule eine Spannung mit der dritten harmonischen Frequenz der Anregungsspannung, die mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers detektiert wird. Da $I_{c,Spule}$ mit der kritischen Stromdichte und der Dicke des supraleitenden Filmes d über den Ausdruck $J_c \propto I_{c,Spule}/d$ zusammenhängt, können nach einer Kalibrierungsmessung die J_c -Werte von Proben bestimmt werden. Als Kriterium für das Erreichen der kritischen Stromdichte wurde eine Amplitude der 3. harmonischen Oberschwingung von $3 \mu\text{V}$ gewählt. Bei dieser Amplitude lassen sich Messsignale eindeutig vom Rauschen des Messaufbaus unterscheiden.

Bei Messung der kritischen Temperatur wird an die Spule eine konstante Wechselspannung angelegt und die Temperatur der Probe langsam erhöht oder abgesenkt. Wird beispielsweise die Temperatur einer Probe, die sich im supraleitenden Zustand befindet, erhöht, wird aufgrund der Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromdichte ab einer bestimmten Temperatur magnetischer Fluss in die Probe eindringen. Dies führt zum Auftreten einer Induktionsspannung mit der dritten harmonischen Frequenz der Anregungsspannung, die detektiert wird. Steigt die Temperatur weiter an, so verschwindet ab einer bestimmten Temperatur die dritte harmonische Oberschwingung wieder. Diese Temperatur kann als kritische Temperatur T_c interpretiert werden. Je größer die Amplitude der Anregungsspannung, desto stärker verringert das Magnetfeld der Spule die kritische Temperatur. Deshalb sollte die Anregungsamplitude möglichst klein gewählt werden.

Bei dem verwendeten Messaufbau (Abbildung 5.15) kann die vom Lock-In Verstärker gelieferte Anregungsspannung mit zwei externen Verstärkern erhöht werden. Außerdem stehen drei Spulen mit 300, 840 und 1130 Windungen zur Verfügung. Dadurch können magnetische Wechselfelder verschiedener Amplitude erzeugt werden, was die Messung der J_c -Werte dünner Filme ($\approx 100 \text{ nm}$) im Bereich $1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2 - 1 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ ermöglicht.

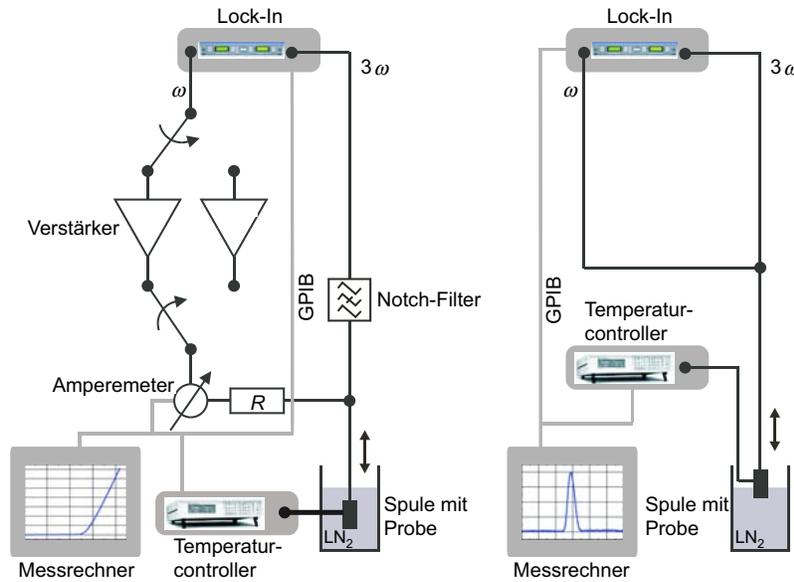


Abb. 5.15: Schematische Darstellung des Aufbaus für die induktive Messung der kritischen Stromdichte (links) und der kritischen Temperatur (rechts) supraleitender Filme (aus Ref. [205]).

Kalibrierung des induktiven Messsystems

Abbildung 5.16 (a) zeigt den Vergleich zwischen der induktiven Messung und der Transportmessung der kritischen Temperatur eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films, der für die Kalibrierung der induktiven T_c -Messung verwendet wurde. Es ist zu erkennen, dass der induktiv gemessene T_c -Wert um $\approx 0,2\text{K}$ kleiner ist als der durch Transportmessung bestimmte Wert. Dieser Effekt ist typisch für induktive T_c -Messungen, da sich der gemessene Film aufgrund des Messprinzips in einem kleinen Magnetfeld befindet. Im Vergleich dazu hat der geringe Strom bei Transportmessungen ($\lesssim 10\ \mu\text{A}$) einen kleineren Einfluss auf die kritische Temperatur. Außerdem ist bei induktiven T_c -Messungen bereits ein Signal messbar, wenn in einen kleinen Teil des Messbereichs magnetischer Fluss eindringen kann. Bei Transportmessungen hingegen wird z. B. mit $T_{c,R=0}$ die kritische Temperatur des besten Pfades zwischen den Kontakten bestimmt.

In Abbildung 5.16 (b) ist die induktive J_c -Messung eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films gezeigt. Nach Durchführung dieser Messung wurde der Film in mehrere Brücken strukturiert und die kritischen Stromdichten der Brücken durch Transportmessungen bestimmt. Der Zusammenhang zwischen dem J_c -Wert eines Films der Dicke d , dem kritischen Spulenstrom $I_{c,\text{Spule}}$ und dem aus dieser Kalibrierungsmessung bestimmten Proportionalitätsfaktor κ lautet $J_c = \kappa \times I_{c,\text{Spule}}/d$. Der Proportionalitätsfaktor κ muss für verschiedene Spulen und unterschiedliche Temperaturen separat bestimmt werden. Die für den verwendeten Messaufbau ermittelten Werte sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

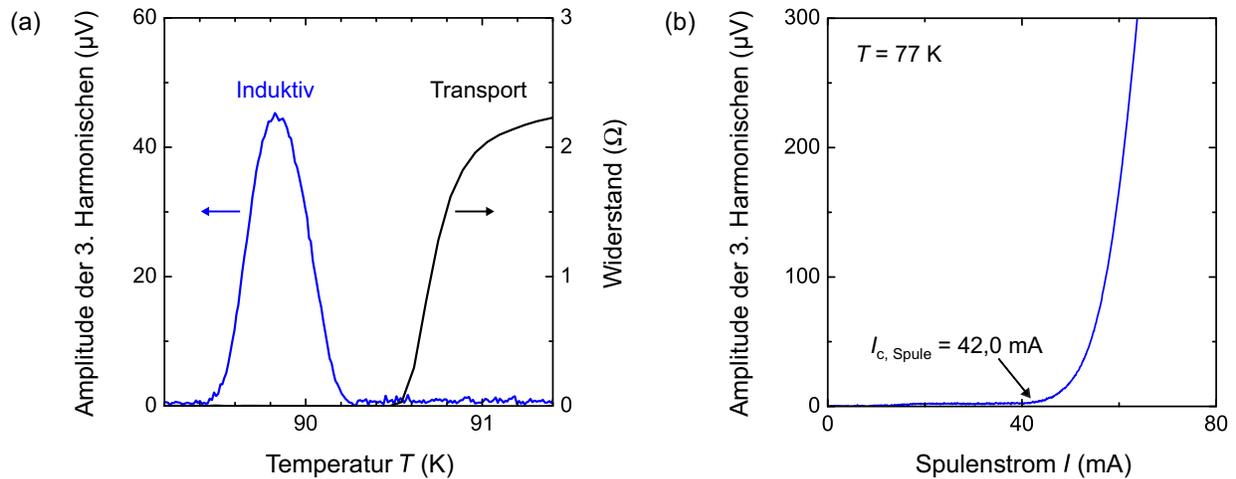


Abb. 5.16: Kalibrierungsmessungen für die induktive Messung (a) der kritischen Temperatur und (b) der kritischen Stromdichte supraleitender Filme. In (a) ist der direkte Vergleich zwischen induktiver- und Transportmessung eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films dargestellt, in (b) ist nur die induktive Messung eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films gezeigt. Als Kriterium für das Erreichen der kritischen Stromdichte des Films wurde eine Amplitude der 3. harmonischen Oberschwingung (3. Harmonische) von $3\ \mu\text{V}$ gewählt.

| Spulename | Anzahl der Windungen | κ , 77 K (cm^{-1}) | κ , 4,2 K (cm^{-1}) |
|-----------|----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| S1 | 300 | 1909 ± 129 | nicht benötigt |
| S3 | 1130 | 5199 ± 275 | 3928 ± 222 |

Tabelle 5.1: Aus Kalibrierungsmessungen ermittelte Proportionalitätsfaktoren κ verschiedener Spulen für induktive J_c -Messungen mit zugehörigen Standardabweichungen.

Nachdem in diesem Kapitel die Aufbauten und die Vorgehensweisen für Herstellung und Messung der Proben beschrieben wurden, werden in den folgenden zwei Kapiteln eigene Messergebnisse präsentiert. Kapitel 6 geht dabei auf die Messungen an Bikristallkorgrenzen ein, und Kapitel 7 enthält die Ergebnisse der Industriekooperation mit der Firma Nexans.

6 Untersuchung von Bikristallkorngrenzen

Wie in Abschnitt 4.4 erläutert, sind Korngrenzen ein zentraler Ansatzpunkt für die Optimierung von Bandsupraleitern. Dabei spielt die Verbesserung des aufwändigen und damit teuren Kornausrichtungsprozesses eine wichtige Rolle. Die im Folgenden präsentierten eigenen Messungen der kritischen Stromdichten verschiedener Korngrenzentypen stellen eine experimentelle Basis für die Feststellung der genauen Anforderungen an die in-plane- und out-of-plane-Kornausrichtung dar.

Das im ersten Abschnitt dieses Kapitels dargestellte überraschende Ergebnis dieser Messungen ist, dass die out-of-plane-Korngrenzen überraschend hohe kritische Stromdichten besitzen. Im anschließenden Abschnitt wird eine Mikrostrukturanalyse dargelegt, aus der sich Hinweise auf eine mögliche Ursache der hohen J_c -Werte dieser Korngrenzen ergaben. Im vorletzten Abschnitt dieses Kapitels wird gezeigt, dass die kritische Stromdichte von Korngrenzen mit der neuen Dotierkombination Calcium/Silber erhöht werden kann. Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der Korngrenzenuntersuchungen. Als erstes sollen allerdings die Ergebnisse der Untersuchungen gezeigt werden, die zur Überprüfung und Optimierung der Qualität der hergestellten Proben durchgeführt wurden.

6.1 Probencharakterisierung

Vor Beginn der Korngrenzenuntersuchungen wurden die Parameter der Filmherstellung mittels gepulster Laserablation optimiert. Dazu wurden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme unter systematischer Variation der Herstellungsbedingungen auf SrTiO_3 -Einkristallen gewachsen und anschließend mit verschiedenen Techniken charakterisiert. Das Ziel dieser Experimente war die Identifizierung geeigneter Bedingungen für die Herstellung c -Achsen-orientierter epitaktischer Filme mit sehr guten in-plane- und out-of-plane-Texturen sowie hohen J_c - und T_c -Werten. Die kritischen Stromdichten und kritischen Temperaturen der Filme wurden durch Transportmessung an strukturierten Stegen ermittelt. Die Kristallinität und die Textur der Filme wurde mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (Philips X'Pert PW3040) überprüft.

Bei der Optimierung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme beeinflusste neben den Depositionsbedingungen auch die Wahl des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Targets die Filmqualität. Obwohl alle verwendeten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Targets nominal die gleiche Zusammensetzung besaßen, unterschieden sich die hergestellten Filme teilweise deutlich hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften. Die festgestellten Unterschiede betrafen die kritischen Stromdichten und kritischen Temperaturen. Außerdem traten bei einem Teil der Filme, die unter Verwendung bestimmter Targets hergestellt wurden, in den $R(T)$ -Kennlinien eine oder mehrere Schultern im Übergangsbereich zwischen Normal- und Supraleitung auf. Dieser Effekt deutet auf die Präsenz mehrerer Phasen in diesen Filmen hin. Diese entstanden vermutlich durch Abweichungen der Targetzusammensetzung von der gewünschten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Stöchiometrie. Als Ergebnis dieser Experimente konnte ein Target identifiziert werden (Target 64), mit dem sich unter Verwendung der in Tabelle 6.1 gezeigten Herstellungsbedingungen reproduzierbar Filme hoher Qualität wachsen lassen. Target 64 und die optimierten Depositionsbedingungen wurden für die Herstellung aller im Folgenden beschriebenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme verwendet.

| | | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|---|--------------------------------------|
| Laserenergiedichte auf dem Target | $\approx 500 \text{ mJ/cm}^2$ | Substrattemperatur | $\approx 760 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| Hintergrunddruck bei der Deposition | 0,25 mbar | Hintergrunddruck bei der Sauerstoffbeladung | $\approx 500 \text{ mbar}$ |
| Dauer der Sauerstoffbeladung | $\approx 1 \text{ h}$ | Laserpulsfrequenz | 2 Hz |

Tabelle 6.1: Optimierte Bedingungen für die Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen mittels unserer PLD-Anlage.

Röntgenuntersuchungen

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme, die mit den optimierten Depositionsbedingungen gewachsen wurden, zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit in $\theta/2\theta$ -Messungen nur [100]-Reflexe der SrTiO_3 -Substrate und [001]-Reflexe der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme (Abbildung 6.1). Aus dem Fehlen anderer Reflexe kann geschlossen werden, dass die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten bei den gewählten Depositionsbedingungen c -Achsen-orientiert und fremdphasenfrei aufwachsen. Die geringe typische Halbwertsbreite der (005)-Reflexe der Rocking-Kurven hergestellter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme von $\leq 0,5^\circ$ (ORNL¹) belegt die sehr gute out-of-plane-Textur. Die (005)-Reflexe der Rocking-Kurven von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen, die auf Substraten mit grö-

¹Oak Ridge National Laboratory, beteiligte Mitarbeiter: A. Goyal, L. F. Allard und K. L. More.

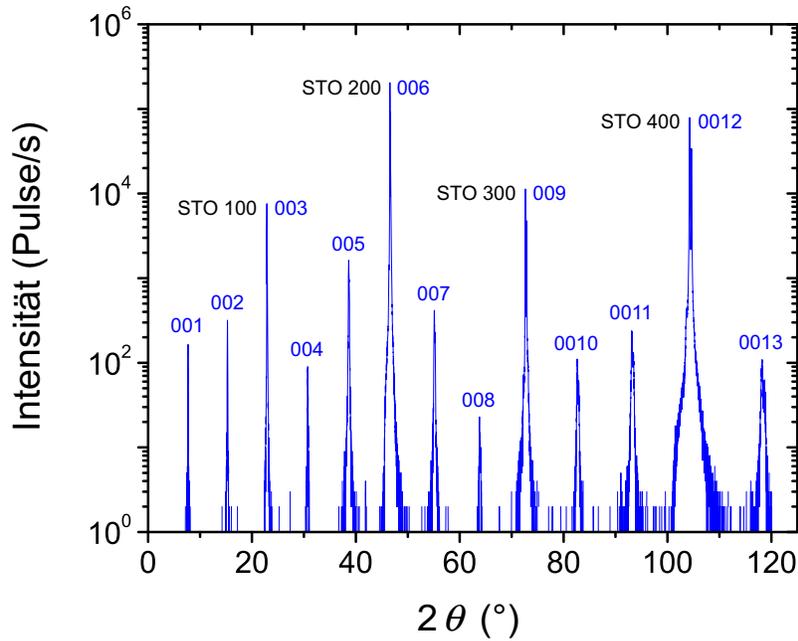


Abb. 6.1: $\theta/2\theta$ -Messung eines in unserer PLD-Anlage gewachsenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films, der auf einem $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ großen SrTiO_3 -Einkristall hergestellt wurde. Die den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Reflexen entsprechenden Netzebenen sind mit blauen Zahlen indiziert.

ßeren vizinalen Winkeln α (vgl. Abschnitt 5.2) gewachsen wurden, wiesen erhöhte Halbwertsbreiten auf. Gemessen wurden Filme bis maximal $\alpha \approx 3^\circ$. Die Halbwertsbreiten betragen dabei $\lesssim 0,9^\circ$ ($\alpha \approx 3^\circ$, Taltyp) bzw. $\lesssim 1,0^\circ$ ($\alpha \approx 3^\circ$, Dachtyp) (ORNL).

Um auch die Qualität der in-plane Epitaxie beurteilen zu können, wurden Polfigurmessungen an den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen durchgeführt (ORNL). In ϕ -Richtung betrug die Halbwertsbreite des (102)-Reflexes der Filme für alle untersuchten Substrate (maximal $\alpha \approx 3^\circ$) $1,0\text{--}1,1^\circ$. Die hergestellten Filme besitzen demnach auch eine sehr gute in-plane-Textur.

Transporteigenschaften

Die kritischen Temperaturen der in diesem Kapitel beschriebenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten wurden durch Messung von $R(T)$ -Kurven bestimmt. Die Proben weisen in den Körnern kritische Temperaturen $T_{c,R=0}$ von $89,2\text{--}91,3\text{ K}$ auf, was die hohe Qualität der mittels PLD hergestellten Schichten widerspiegelt. Die geringsten T_c -Werte wurden dabei an Proben gemessen, deren Substrate die größten untersuchten vizinalen Winkel ($\alpha = 24^\circ$) besitzen. Die T_c -Reduktion der Filme beträgt bei diesen Substraten $\approx 1,5\text{ K}$.

Der Verlauf der $R(T)$ -Kurven ist im normalleitenden Zustand nahezu linear, was auf eine optimale Beladung der Filme mit Sauerstoff hindeutet. Im Übergangsbereich zwischen Normal- und Supraleitung treten keine Schultern auf, die Filme sind demnach einphasig (Abbildung 6.2). Die kritischen Stromdichten der Filme und Korngrenzen wurden durch Messung von $V(I)$ -Kurven an strukturierten Stegen bestimmt. Die J_c -Werte in den Körnern der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme betragen $3,9\text{--}5,3 \times 10^7\text{ A/cm}^2$ ($4,2\text{ K}$) bzw. $5,3\text{--}7,5 \times 10^6\text{ A/cm}^2$ ($\alpha < 1^\circ$, 77 K). Diese Werte sind konsistent mit sehr hohen Literaturwerten

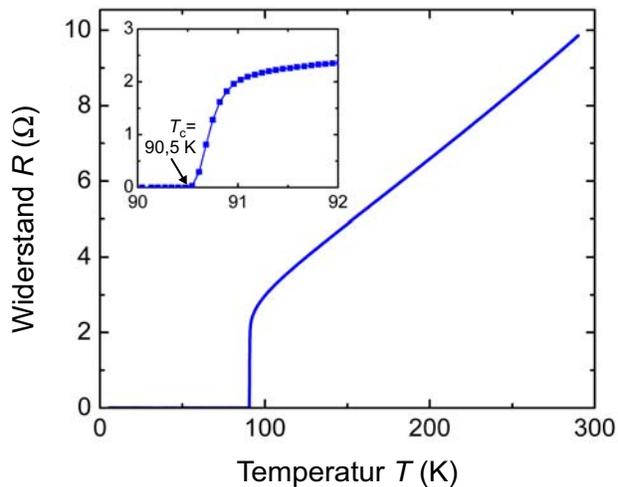


Abb. 6.2: $R(T)$ -Messung eines strukturierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films, der auf einem SrTiO_3 -Einkristall mittels Laserablation hergestellt wurde. Die Messung wurde an einem etwa $5\ \mu\text{m}$ breiten und $20\ \mu\text{m}$ langen Steg in 4-Punkt-Konfiguration durchgeführt. Im Inset ist der Übergangsbereich in den supraleitenden Zustand vergrößert dargestellt.

(vgl. Anhang B). Die relativ geringe Streuung belegt die gute Reproduzierbarkeit der sehr hohen J_c -Werte. Bei Verwendung von Substraten mit $\alpha \gtrsim 1^\circ$ werden die J_c -Werte der Filme beeinflusst. Dieser Effekt wird in Abschnitt 6.3 diskutiert. Abbildung 6.3 zeigt eine $V(I)$ -Kennlinie eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Stegs im Korn, der eine kritische Stromdichte von etwa $7,5\ \text{MA}/\text{cm}^2$ besitzt ($77\ \text{K}$). Die Form der Kennlinie ist dabei typisch für Stege in den Körnern der hergestellten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme. Um für die Auswertung aller $V(I)$ -Kennlinien Rohdaten verwenden zu können, wurde als Kriterium für das Erreichen des kritischen Stromes $V = 1,0\ \mu\text{V}$ verwendet. Mit Kriterien von $0,2\text{--}1,0\ \mu\text{V}$, was für einen Teil der Messungen möglich war, änderten sich die ermittelten J_c -Werte nur geringfügig (vgl. Abschnitt 5.4).

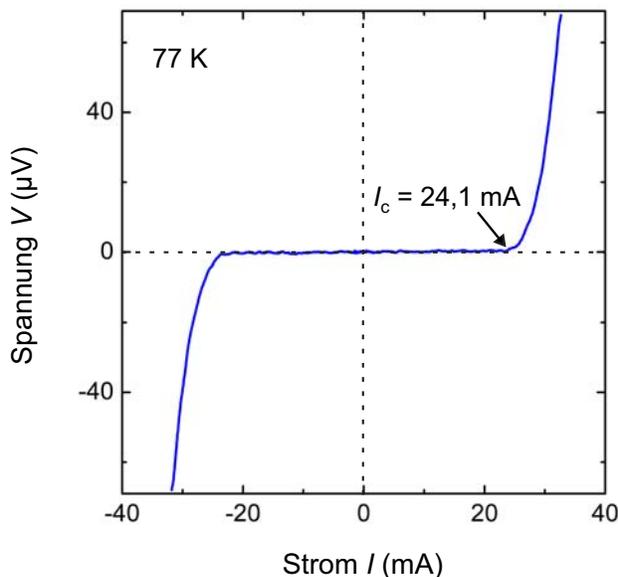


Abb. 6.3: Typische Strom-Spannungskennlinie eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Stegs im Korn (Probe B600). Die kritische Stromdichte dieses Stegs im Eigenfeld beträgt etwa $6,8\ \text{MA}/\text{cm}^2$ ($77\ \text{K}$).

In den letzten Abschnitten wurde gezeigt, dass die hergestellten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme hervorragende Transporteigenschaften und strukturelle Eigenschaften aufweisen. Die folgenden Abschnitte beziehen sich auf die Untersuchungen der Qualität der Bikristallsubstrate und der mit ihrer Hilfe hergestellten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen.

6.2 Qualität der Korngrenzen

Die SrTiO_3 -Bikristallsubstrate wurden durch Ätzen mit einer gepufferten HF-Lösung und anschließendes Tempern bei 950°C (10 h) TiO_2 -terminiert (vgl. Abschnitt 5.1). Vor Beginn der eigentlichen Experimente wurde überprüft, ob die Anwendung dieses Verfahrens die kritische Stromdichte der Korngrenzen beeinflusst. Dabei ergab sich, dass Korngrenzenproben, die auf terminierten Bikristallsubstraten hergestellt werden, im Rahmen der Messgenauigkeit die gleichen J_c -Werte wie Proben besitzen, die auf nicht-terminierten Substraten hergestellt werden. Die nach Anwendung des Terminierungsverfahrens sehr reinen und wohl definierten Oberflächen der Bikristallsubstrate wurden alle an mindestens einer Stelle der Korngrenze mittels AFM untersucht. Die Größen der untersuchten Bereiche betragen dabei jeweils $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ und $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. AFM-Messungen typischer [001]-Kippkorngrenzen sind in Abbildung 6.4 gezeigt. Die mittels AFM-Messungen bestimmten Anteile makroskopischer Defekte (Tiefe $\geq 50 \text{ nm}$) an der gesamten Korngrenze sind bei den [001]-Kippkorngrenzen $< 10\%$. Bei den meisten [001]-Kippkorngrenzen ist dieser Anteil allerdings noch deutlich kleiner. Die mittleren J_c -Werte relativ defektreicher [001]-Kippkorngrenzen wichen nicht signifikant von den mittleren J_c -Werten defektarmer [001]-Kippkorngrenzen ab. Die Zahl der makroskopischen Defekte beeinflusst demnach, zumindest bei den insgesamt geringen Defektdichten der verwendeten Korngrenzen, den J_c -Mittelwert der Korngrenzenbrücken nur in vernachlässigbarem Umfang. Allerdings tragen diese Defekte sehr wahrscheinlich zur Streuung der J_c -Werte einzelner Messbrücken bei.

STEM-Querschnittsaufnahmen einer der ersten Proben hatten die Ausbildung eines kleinen „Grabens“ (Tiefe $\lesssim 5 \text{ nm}$, Breite $\approx 5 \text{ nm}$) auf dem SrTiO_3 -Substrat entlang der [001]-Kippkorngrenze abgebildet („grooving“, s. Abbildung 6.13). Wir vermuteten daher zunächst, dass hieraus resultierende Artefakte die gemessene kritische Stromdichte beeinflussen würden. Um zu untersuchen, ob die Grabenbildung tatsächlich einen Einfluss auf die kritische Stromdichte der [001]- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Kippkorngrenzen hat, wurde eine Serie von 6° -[001]-Kippkorngrenzen mittels verschiedener Bikristallsubstrate hergestellt. Anschließend wurde die kritische Stromdichte der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen gemessen und eine Mikrostrukturanalyse mittels AFM und TEM durchgeführt. Aus diesen Experimenten ergab sich, dass der mittlere J_c -Wert der Korngrenzen *mit* Graben nicht signifikant von dem mittleren J_c -Wert der Korngrenzen *ohne* Graben abweicht. Das gemessene Verhalten der kritischen Stromdichte gibt damit in sehr guter Näherung das intrinsische Verhalten

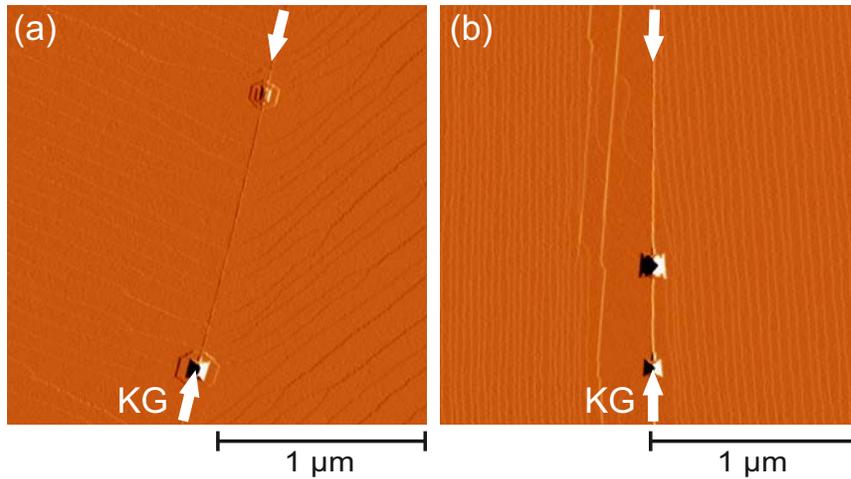


Abb. 6.4: AFM-Aufnahmen von SrTiO₃-Bikristalls substraten mit (a) 4°- und (b) 8°-[001]-Kippkorngrenzen. Die Position der Korngrenzen (KG) ist mit Pfeilen gekennzeichnet. Das gezeigte Amplitudenfehlersignal wurde an Luft im Tapping-Mode gemessen.

der Korngrenzen wieder. Bei den Bikristalls substraten mit [010]-Kippkorngrenzen (Dachtyp) und [100]-Drehkorngrenzen treten makroskopische Defekte zwar nur sehr selten auf, einige Substrate besitzen jedoch flache Gräben (Tiefe 4–25 nm, Breite 50–200 nm) direkt an den Korngrenzen (Abbildung 6.5). Aufgrund des hohen Aufwands der TEM-Untersuchung von Korngrenzen konnte ein möglicher Einfluss dieser Defekte auf die kritische Stromdichte leider nicht im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Bei den [010]-Kippkorngrenzen (Taltyp) wurden keine makroskopischen Defekte und nur sehr selten kleinere Defekte gefunden. Damit wiesen diese Korngrenzen die geringste Defektdichte auf. Interessant ist auch, dass sich bei diesem Korngrenzentyp direkt an den Korngrenzen flache Regionen bilden, in denen trotz der beträchtlichen vizinalen Winkel kaum step-bunching² auftritt (Abbildungen 6.5(a) und (b)). Dieser Effekt trat bei den untersuchten [010]-Kippkorngrenzen (Dachtyp) nicht auf (Abbildungen 6.5(c) und (d)).

Die YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Korngrenzen wurden ebenfalls mit Rasterkraftmikroskopie untersucht (Abbildungen 6.7 und 6.13). Dabei wurden die erwarteten Oberflächenstrukturen (vgl. z. B. [40, 85, 86]) abgebildet, die im folgenden Abschnitt näher erläutert werden. Es zeigt sich, dass die Korngrenzen der YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Filme keine größeren Defekte aufweisen. Die makroskopischen Defekte der Substratkorngrenzen werden demzufolge von den YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Schichten überwachsen. Die Korngrenzenwinkel aller verwendeten Bikristall-Substrate wurden mittels Röntgenbeugung (Laue-Verfahren) mit einer Genauigkeit von 0,2° bestimmt. Aus diesen Messungen ergab sich, dass ungewollte zusätzliche Dreh- und Kipp-Missorientierungen der Korngrenzen bei allen Bikristallen kleiner 0,5° sind. Der Korngrenzentyp der Bikristalls substrate ist somit sehr gut definiert. Die ebenfalls mit Röntgenbeugung bestimmten Asymmetrien der Korngrenzen betragen weniger als 1°.

²Als step-bunching wird das Zusammenlaufen von Einheitszellenstufen auf der Substratoberfläche bezeichnet, das zur Bildung von Stufen der Höhe $n \times$ Einheitszellenhöhe führt, wobei n eine natürliche Zahl ≥ 2 darstellt [206, 207].

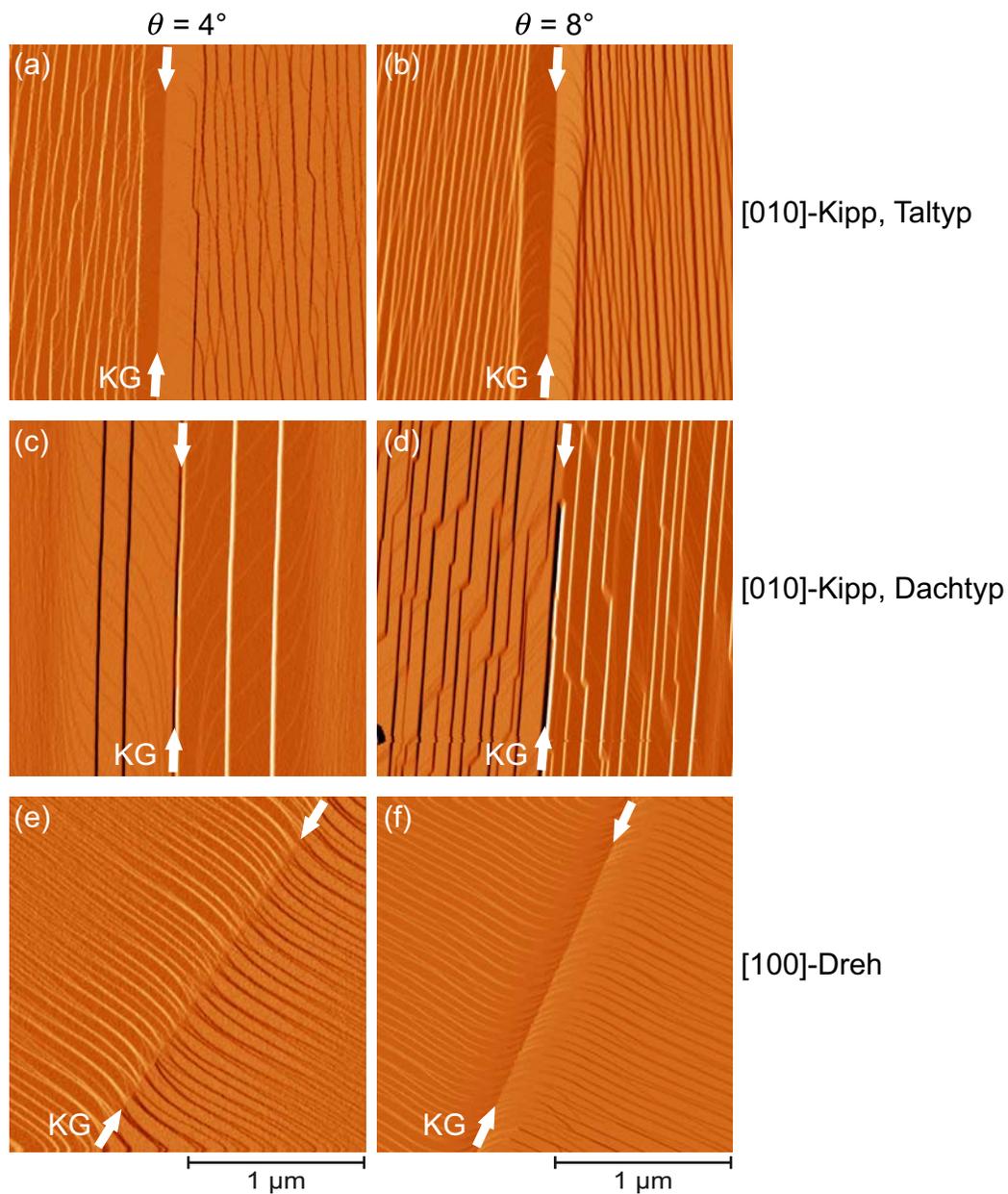


Abb. 6.5: AFM-Aufnahmen von SrTiO_3 -Bikristallsubstraten verschiedener Korngrenzenwinkel θ und Orientierungen. (a) 4° - und (b) 8° -[010]-Kippkorngrenzen (Taltyp), (c) 4° - und (d) 8° -[010]-Kippkorngrenzen (Dachtyp) sowie (e) 4° - und (f) 8° -[100]-Drehkorngrenzen. Das gezeigte Amplitudenfehlersignal wurde an Luft im Tapping-Mode gemessen.

6.3 Kritische Stromdichten als Funktionen der Korngrenzenwinkel

Die mittleren kritischen Stromdichten der verschiedenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenztypen sind in den Abbildungen 6.6(a) (77 K) und 6.6(b) (4,2 K) gezeigt. Jeder Datenpunkt stellt dabei den Mittelwert der J_c -Werte von 6–8 Brücken dar, die über die Korngrenze eines Bikristallsubstrates strukturiert wurden. Die Datenpunkte bei $\theta = 0^\circ$ sind die Mittelwerte der J_c -Messungen von jeweils 21 Brücken in den Körnern, die auf 11 verschiedenen bikristallinen SrTiO_3 -Substraten mit vizinalem Winkel $\alpha < 1^\circ$ hergestellt wurden. Für die gezeigten J_c -Mittelwerte wurden insgesamt die $V(I)$ -Kennlinien von ≈ 270 Korngrenzenbrücken und ≈ 70 Brücken in den Körnern (35 Bikristalle) bei 77 K und 4,2 K gemessen und ausgewertet.

Die [001]-Kippkorngrenzen zeigen die erwartete, exponentielle J_c -Reduktion mit steigendem Korngrenzenwinkel, die ab einem Winkel von $\geq 2^\circ$ einsetzt. Die gemessenen J_c -Werte der in-plane-Korngrenzen sind dabei im gesamten untersuchten Winkelbereich vergleichbar mit hohen Werten aus der Literatur (s. Anhang B). Die [010]-Kipp- und [100]-Drehkorngrenzen besitzen eine andere Winkelabhängigkeit. Für Winkel $\leq 8^\circ$ bei den [010]-Kipporientierungen und $\leq 6^\circ$ bei der [100]-Drehorientierung reduzieren diese Korngrenzen J_c im Mittel nur um kleine Beträge. Die kritische Stromdichte bleibt dabei über $4,2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ bzw. $5,1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ (77 K).

Im Kleinwinkelbereich weichen die kritischen Stromdichten der [010]-Kipp- und [100]-Drehkorngrenzen also deutlich von denen der [001]-Kippkorngrenzen ab. Die gemessenen J_c -Werte der out-of-plane-Korngrenzen sind dabei im technisch relevanten Kleinwinkelbereich $\theta \lesssim 6^\circ$ viel größer als bislang vermutet (vgl. Abschnitt 3.4).

Die kritischen Stromdichten der beiden untersuchten 6° -[100]-Drehkorngrenzen unterscheiden sich deutlich (J_c -Mittelwert von 8 Brücken auf jeder der beiden Proben). Dieser Effekt deutet darauf hin, dass die kritische Stromdichte dieser Korngrenzen sehr empfindlich z. B. auf geringe Unterschiede beim Korngrenzenwinkel und/oder der Mikrostruktur der Substratkorngrenze und/oder der Depositionsbedingungen reagiert. Interessant ist auch, dass die [100]-Drehkorngrenzen mit $\theta \gtrsim 6^\circ$ eine tendenziell stärkere J_c -Reduktion verursachen, als die entsprechenden [001]-Kippkorngrenzen. Da die [100]-Drehkorngrenzen bei kleineren Korngrenzenwinkeln hohe J_c -Werte besitzen führt dies zu einer Stufe in der $J_c(\theta)$ -Abhängigkeit bei $\theta = 6^\circ$. Die Ursache für dieses Verhalten könnte z. B. ein Übergang der Korngrenzenstruktur von einer wenig gestörten Struktur zu einer stark gestörten Struktur im Bereich dieses Korngrenzenwinkels sein (vgl. Abschnitt 6.6).

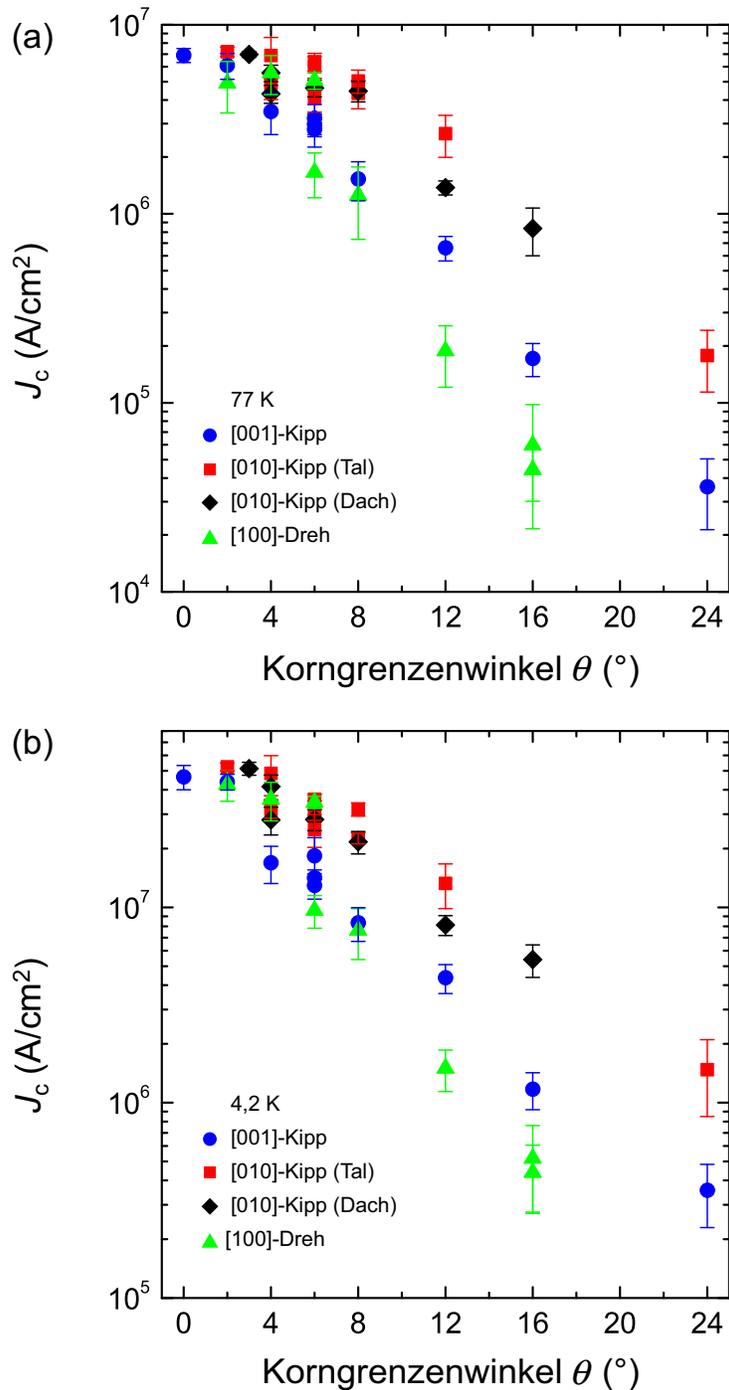


Abb. 6.6: Mittelwerte der gemessenen kritischen Stromdichten J_c verschiedener bikristalliner $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Korngrenztypen als Funktionen der Missorientierungswinkel θ . Die Messungen wurden (a) bei 77 K und (b) bei 4,2 K durchgeführt. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der Mittelwerte. Man beachte, dass bei 77 K und 4° bzw. 6° die Datenpunkte der [010]-Kippkorngrenzen (Dachtyp) teilweise von den Datenpunkten der [100]-Drehkorngrenzen verdeckt werden, und bei beiden Temperaturen und $\theta = 2^\circ$ zwei Datenpunkte der [010]-Kippkorngrenzen (Talyp) übereinander liegen.

Die Daten zeigen außerdem, dass die J_c -Werte aller Korngrenzentypen im Bereich kleiner Korngrenzenwinkel sättigen. Für die [001]-Kippkorngrenzen wurde dieser Effekt z. B. schon von Verebelyi *et al.* [101] gefunden. Die Ursache der Sättigung wurde von diesen Autoren in einer J_c -Limitierung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme durch Zwillingskorngrenzen (s. Abschnitt 5.2) vermutet. Verebelyi *et al.* argumentierten, dass die durch die in-plane-Missorientierung der Zwillingskorngrenzen hervorgerufene J_c -Reduktion in etwa der J_c -Verringerung von 2° -[001]-Kippkorngrenzen entsprechen könnte. Dieser Effekt wäre mit unseren Messdaten konsistent, da die untersuchten einkristallinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme J_c -Werte aufweisen, die mit 2° -[001]-Kippkorngrenzen vergleichbar sind. Auch die J_c -Werte der out-of-plane-Korngrenzen sättigen im Bereich kleiner Korngrenzenwinkel. Im Vergleich zu den in-plane-Korngrenzen tritt die Abflachung der $J_c(\theta)$ -Kurven bereits bei größeren Korngrenzenwinkeln auf. Aufgrund der größeren J_c -Werte der out-of-plane-Korngrenzen, würde man, bei Annahme eines intrinsischen J_c -Limits der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme, einen ähnlichen Effekt erwarten.

Welchen Einfluss hat der relativ große vizinale Winkel der Bikristallsubstrate mit out-of-plane-Korngrenzen auf die J_c -Werte und das Wachstum der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme? Die in Abbildung 6.7 gezeigten AFM-Messungen zeigen, dass die Zahl der Wachstumsinseln der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme mit steigendem vizinalen Winkel abnimmt. Der Wachstumsmodus der Filme geht demnach von Inselwachstum zu Stufenfließen über. Bei Proben mit einem vizinalen Winkel von $\leq 2^\circ$ werden dabei beide Wachstumsmodi gefunden (Abbildungen 6.7(a), 6.7(c), 6.7(e)). Dieser Effekt lässt vermuten, dass in diesem Winkelbereich selbst kleine Veränderungen des vizinalen Winkels oder der Wachstumsparameter den Wachstumsmodus beeinflussen. Bei Substraten mit größerem vizinalen Winkel treten keine Wachstumsinseln mehr auf (Abbildungen 6.7(b), 6.7(d), 6.7(f)). Bei diesen Substraten wachsen die Filme demzufolge nur mehr durch Stufenfließen. Eine Ausnahme bilden allerdings die [010]-Kippkorngrenzen (Taltyp), bei denen nahe den Korngrenzen für vizinale Winkel $\leq 6^\circ$ Wachstumsinseln auftreten (vgl. Abbildungen 6.7(b) und 6.13(b)). Es liegt nahe zu vermuten, dass die Ursache dieses Effekts die Bereiche geringer SrTiO_3 -Einheitszellenstufendichten sind, die sich bei diesen Substraten, trotz relativ großer vizinaler Winkel, an den Korngrenzen bilden (Abbildung 6.5(b)).

Der vizinale Anchnitt³ der Substrate mit out-of-plane-Korngrenzen beeinflusst die J_c -Werte der Körner (Abbildung 6.8). Bei den Substraten mit [010]-Kippkorngrenzen ist dabei tendenziell eine mit steigendem vizinalen Winkel zunehmende J_c -Reduktion festzustellen. Dieser Effekt ist bei 4,2 K stärker ausgeprägt als bei 77 K. Bei den [100]-Drehkorngrenzen besitzen Messbrücken in den Körnern für $\alpha \leq 6^\circ$ leicht erhöhte J_c -Werte gegenüber Messbrücken auf Substraten mit vizinalen Winkeln $< 1^\circ$. Für $\alpha \geq 8^\circ$ tritt allerdings auch bei diesen Substraten eine J_c -Reduktion auf. Insgesamt ist der Effekt der vizinalen Winkel auf

³Da die untersuchten Korngrenzen symmetrisch sind, weisen Bikristalle mit out-of-plane-Korngrenzenwinkel θ einen vizinalen Winkel von $\theta/2$ auf.

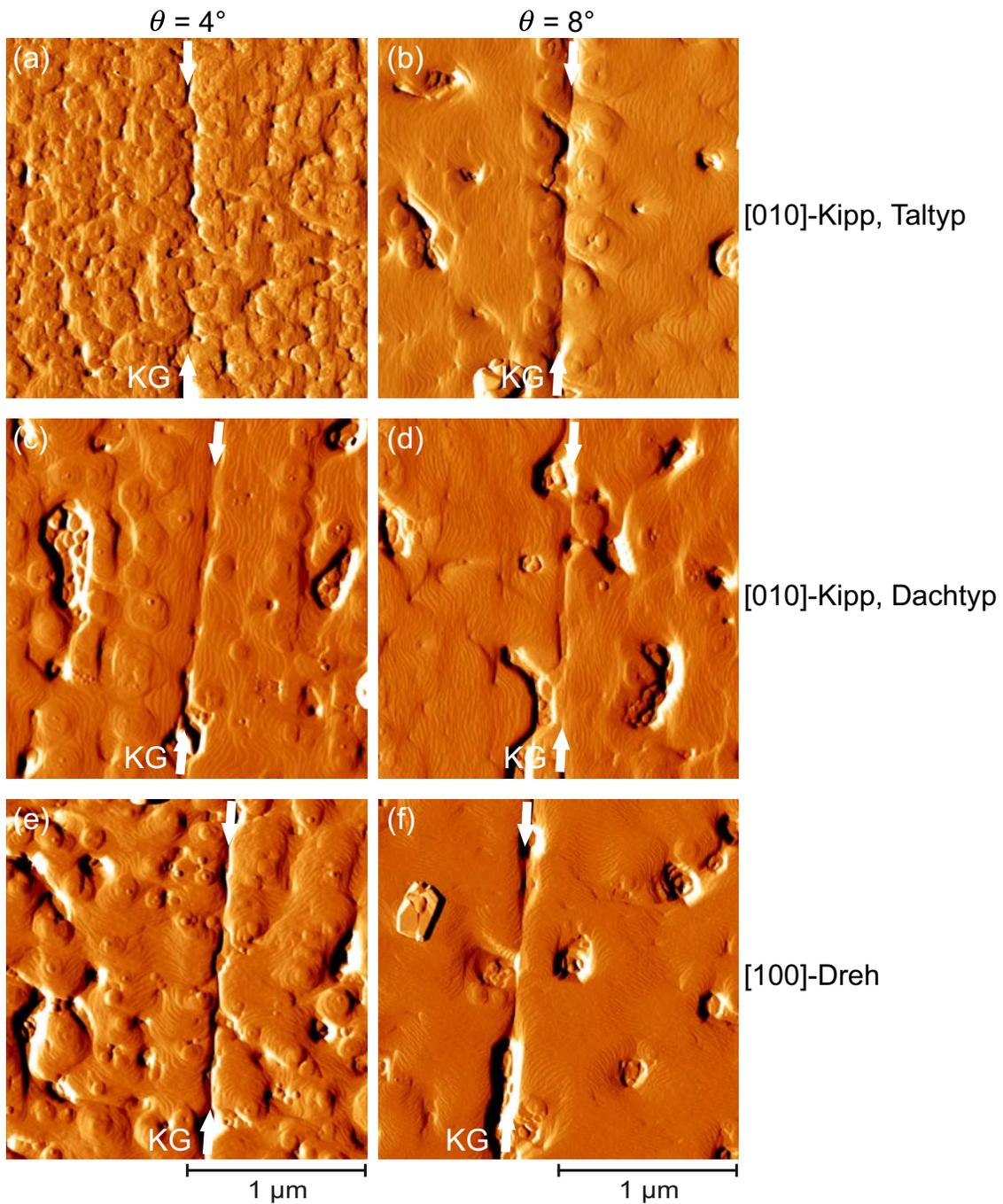


Abb. 6.7: AFM-Aufnahmen von (a) $\theta = 4^\circ$ und (b) $\theta = 8^\circ$ [010]-Kippkorn Grenzen (Taltyp), (c) $\theta = 4^\circ$ und (d) $\theta = 8^\circ$ [010]-Kippkorn Grenzen (Dachtyp) sowie (e) $\theta = 4^\circ$ und (f) $\theta = 8^\circ$ [100]-Drehkorn Grenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen. Das gezeigte Amplitudenfehlersignal wurde an Luft im Tapping-Mode gemessen.

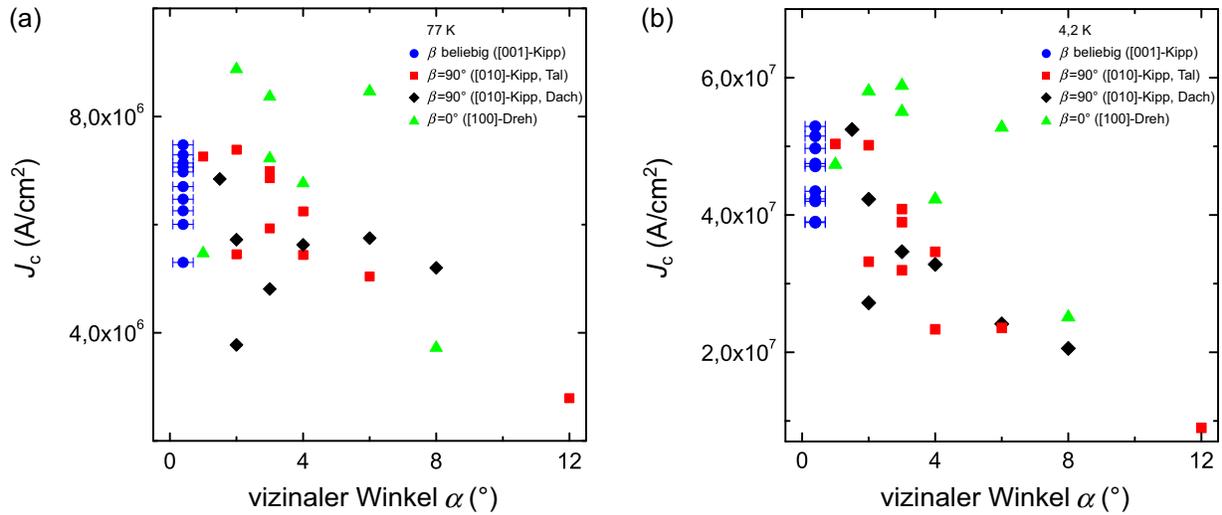


Abb. 6.8: Kritische Stromdichten J_c einzelner Brücken in den Körnern der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme als Funktionen der vizinalen Winkel α . Die Daten wurden (a) bei 77 K und (b) bei 4,2 K gemessen. Die Fehlerbalken geben die Variation der vizinalen Winkel bei Bikristallsubstraten mit in-plane-Korngrenzen an. Zur Definition des Winkels β siehe Abbildung 5.5.

die kritischen Stromdichten deutlich geringer, als die von den entsprechenden Korngrenzen hervorgerufenen J_c -Reduktionen. Diese Resultate sind mit früheren Ergebnissen von Untersuchungen konsistent, in denen der Wachstumsmodus und die Anisotropie der kritischen Stromdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen auf vizinalen Substraten erforscht wurde (s. z. B. [208–210]). Entscheidend für die Anisotropie ist dabei die Orientierung des Stromflusses relativ zu den Substratstufen.

In der Literatur wurde bislang kein konsistentes Bild eines möglichen Zusammenhangs zwischen der kritischen Stromdichte im Korn eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Films und der kritischen Stromdichte der Korngrenze desselben Films entwickelt. Es ist allerdings plausibel, dass von Mikrostrukturmodifikationen hervorgerufene J_c -Änderungen in den Körnern der Filme die kritische Stromdichte der Korngrenzen beeinflussen können. Die von uns untersuchten Korngrenzen wiesen meistens dann größere mittlere kritische Stromdichten als Korngrenzen gleicher Missorientierung und gleichen Winkels auf, wenn die J_c -Werte der Filme in den Körnern größer waren. Bei allen untersuchten Proben war dieser Effekt jedoch klein im Vergleich zur J_c -Reduktion der Korngrenzen.

Der Streuungsfaktor der J_c -Werte der Körner ist < 2 (77 K, 4,2 K). Es konnte also eine gute Reproduzierbarkeit der J_c -Werte erreicht werden.

Temperaturabhängigkeiten der kritischen Stromdichten

Im Mittel sind die J_c -Reduktionen der Korngrenzen bei 4,2 K größer als bei 77 K. Die kritischen Stromdichten der [010]-Kippkorngrenzen und [100]-Drehkorngrenzen sind für Winkel $< 8^\circ$ bzw. $< 6^\circ$ allerdings auch bei der geringeren Temperatur 4,2 K hoch gegenüber den Werten der [001]-Kippkorngrenzen, und bleiben über $2,2 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ bzw. $3,2 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$. Die J_c -Werte der Körner von Filmen, die auf Substraten mit vizinalen Winkel $< 1^\circ$ hergestellt wurden sind bei 4,2 K etwa um einen Faktor 7 höher als bei 77 K. Die Faktoren bei den Korngrenzen betragen zwischen 5 und 10, wobei in den Messungen keine Systematik dieses Verhältnisses bezüglich Korngrenzentyp oder Korngrenzenwinkel auftritt. Bei dem Vergleich der bei 4,2 K gemessenen J_c -Werte der Korngrenzen mit Literaturwerten ergibt sich ein analoges Bild wie bei den bei 77 K gemessenen Werten. Auch die bei 4,2 K gemessenen kritischen Stromdichten der in-plane-Korngrenzen sind vergleichbar mit hohen Literaturwerten (s. Anhang B), und die der out-of-plane-Korngrenzen sind im Kleinwinkelbereich viel größer als bislang vermutet. Auch bei der tieferen Temperatur sättigen die J_c -Werte aller Korngrenzentypen, jedoch bei etwas kleineren Korngrenzenwinkeln als bei 77 K.

Insgesamt zeigen die $J_c(\theta)$ -Messungen, dass [010]-Kippkorngrenzen die kritische Stromdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen im Eigenfeld wesentlich weniger reduzieren, als [001]-Kippkorngrenzen. Dies gilt auch für [100]-Drehkorngrenzen für Korngrenzenwinkel $\theta \leq 6^\circ$. Der Einfluss des erhöhten vizinalen Winkels der Bikristallsubstrate mit out-of-plane-Korngrenzen auf die kritische Stromdichte der Filme ist dabei im Vergleich zu den J_c -Reduktionen der Kleinwinkelkorngrenzen vernachlässigbar.

6.4 Kritische Stromdichten in externen Magnetfeldern

Für viele technische Anwendungen ist eine große kritische Stromdichte der Bandsupraleiter in äußeren Magnetfeldern eine Voraussetzung (s. Abschnitt 4.4). Deshalb stellt sich die Frage, ob out-of-plane-Korngrenzen auch in äußeren Magnetfeldern größere kritische Stromdichten als in-plane-Korngrenzen besitzen. Da $J_c(B)$ -Messungen sehr zeitintensiv sind, konnten nicht alle Korngrenzenwinkel untersucht werden. Für die Messungen wurden die 6° -Korngrenzen ausgewählt. Die kritischen Stromdichten dieser Korngrenzen sind relevant für die kritische Stromdichte heutiger Bandsupraleiter, da sie dort in großer Zahl auftreten. Es wurden $J_c(B)$ -Kurven von mindestens zwei Korngrenzenbrücken gemessen. Zum Vergleich wurden zusätzlich die $J_c(B)$ -Kurven von mindestens einem Steg im Korn aufgenommen. Einige Messungen mussten dabei mehrmals durchgeführt werden (s. Abschnitt 5.4). In Abbildung 6.9 sind die typischen $J_c(B)$ -Abhängigkeiten der verschiedenen Korngrenzentypen für magnetische Flussdichten bis 8 T und Temperaturen von 77 K und

4,2 K gezeigt. Die $J_c(B)$ -Messungen der entsprechenden Körner sind ebenfalls in der Grafik dargestellt. Die Magnetfelder waren bei allen Messungen senkrecht zur Filmebene orientiert. Für die Messungen wurden Stege mit J_c -Werten nahe der J_c -Mittelwerte der Stege eines Bikristalls ausgewählt.

Es ist bemerkenswert, dass bei einer magnetischen Flussdichte von 0,1 T die hohe kritische Stromdichte der [010]-Kippkorngrenzen nur um einen Faktor $\approx 1,9$ (Taltyp) oder $\approx 1,7$ (Dachtyp) reduziert wird, während sich die niedrigere kritische Stromdichte der [001]-Kippkorngrenze um einen Faktor $\approx 8,0$ verringert (77 K, Abbildungen 6.9(a) und 6.10(a)). Auch der hohe J_c -Wert der [100]-Drehkorngrenze wird durch die gleiche Flussdichte nur um einen Faktor $\approx 1,5$ unterdrückt. Die Reduktionsfaktoren der out-of-plane-Korngrenzen sind also deutlich geringer als die der in-plane-Korngrenzen, und bis auf 20% identisch mit den Reduktionsfaktoren der Körner. Die J_c -Reduktionsfaktoren der Körner entsprechen dabei typischen Literaturwerten (s. z. B. [57, 63, 156]).

Bis zu welcher magnetischen Flussdichte ist die kritische Stromdichte der out-of-plane-Korngrenzen größer als die der in-plane-Korngrenzen? In Abbildung 6.9 (b) sind $J_c(B)$ -Messungen aller Korngrenzentypen für magnetische Flussdichten bis 6 T (77 K) dargestellt. Es zeigt sich, dass für $B \lesssim 4$ T die J_c -Werte der out-of-plane-Korngrenzen deutlich größer sind, als die der in-plane-Korngrenzen. Dabei weisen die verschiedenen Typen von out-of-plane-Korngrenzen eine gegenüber den Körnern leicht erhöhte Variation der J_c -Werte auf (Faktor ≈ 4 , statt ≈ 3 , 6 T). Die Variation der J_c -Werte der Körner entspricht in etwa dem typischen Wert, der bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen gefunden wird (vgl. z. B. [156]). Die Reduktion der kritischen Stromdichte der [001]-Kippkorngrenzen ist bei kleinen bis mittleren magnetischen Flussdichten viel größer, als dass sie durch J_c -Variationen erklärt werden könnte. Die Reduktion wird stattdessen durch die Korngrenze verursacht.

In den $J_c(B)$ -Abhängigkeiten der [001]-Kippkorngrenzen treten kleine Hysteresen auf. Dieser Effekt ist typisch für Korngrenzen, bei denen die Pinningkraft innerhalb der Korngrenzenebene im Vergleich zu den angrenzenden Körnern deutlich reduziert ist (s. Abschnitt 3.4). Die $J_c(B)$ -Charakteristik der [001]-Kippkorngrenzen weist eine große Zahl an Sprüngen auf. Die $J_c(B)$ -Kurven der out-of-plane-Korngrenzen zeigen dagegen eine relativ gleichmäßige J_c -Reduktion mit ansteigender magnetischer Flussdichte. Die J_c -Sprünge sind typisch für Korngrenzen mit geringen J_c -Werten und auf die Bewegung schwach gepinnter Flussschläuche in diesen Korngrenzen zurückzuführen [205, 211, 212]. Die Positionswechsel der Flussfäden bewirken dabei Änderungen der effektiven magnetischen Flussdichte an den Korngrenzen und damit J_c -Veränderungen. Die kritischen Stromdichten der out-of-plane-Korngrenzen zeigen ähnliche Magnetfeldabhängigkeiten wie die kritischen Stromdichten der Körner (Abbildungen 6.9 und 6.10). Dieser Effekt und die viel schwächer ausgeprägten J_c -Sprünge bei den out-of-plane-Korngrenzen deuten darauf hin, dass diese Korngrenzen starke Kopplung aufweisen.

Wie verändern sich die $J_c(B)$ -Abhängigkeiten der Korngrenzen bei tiefen Temperaturen? In den Abbildungen 6.9(c) und 6.9(d) sind typische $J_c(B)$ -Messungen von 6°-Korngrenzen

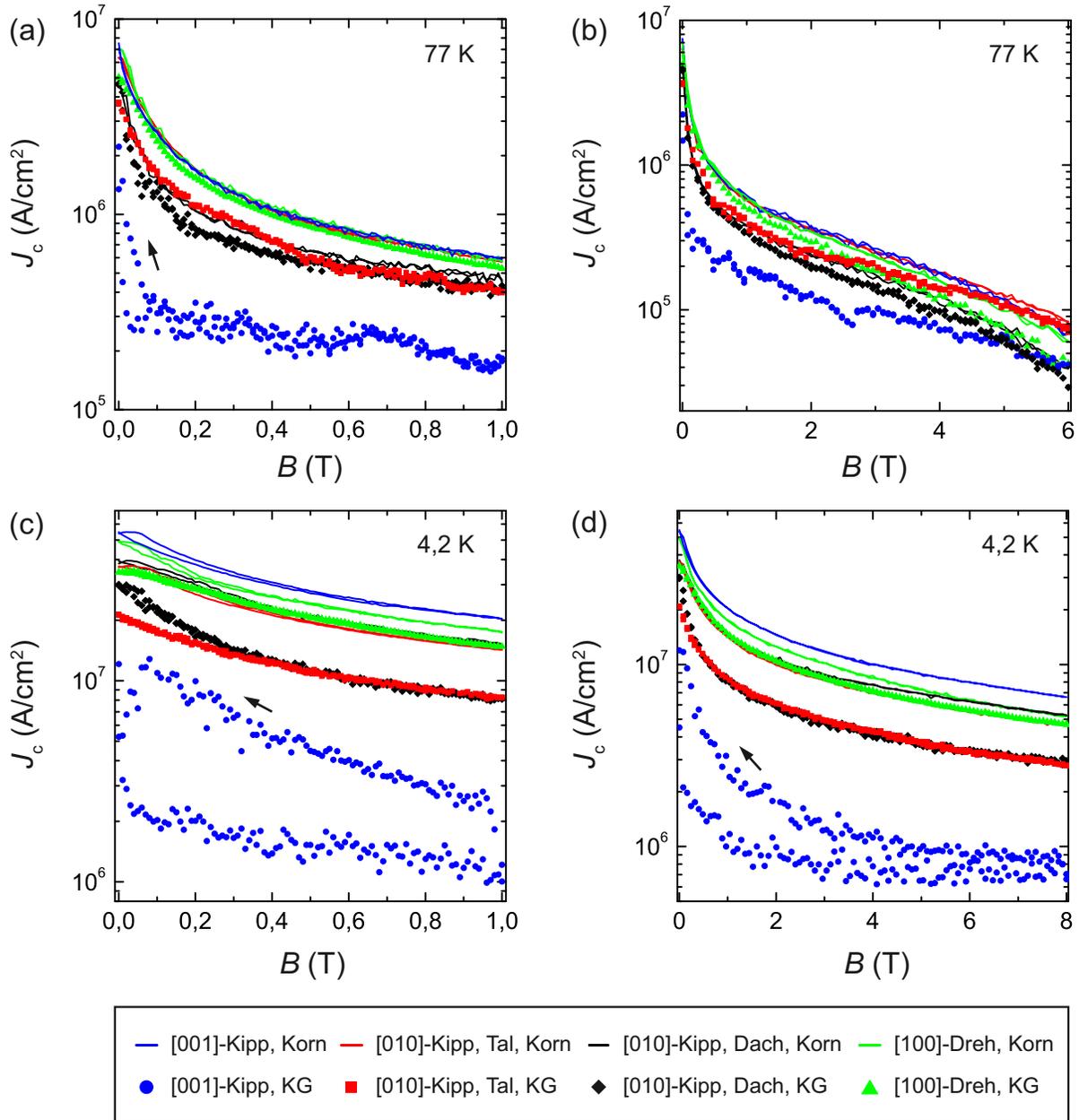


Abb. 6.9: Kritische Stromdichten J_c verschiedener bikristalliner $\theta = 6^\circ$ Korngrenzen (KG) und der zugehörigen Körner in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen als Funktionen externer angelegter Magnetfelder mit Flussdichten B , die senkrecht zu den Substratoberflächen orientiert waren. Die Daten wurden (a), (b) bei 77 K und (c), (d) bei 4,2 K gemessen. Die gemessene [100]-Drehkorngrenze ist diejenige der zwei in Abbildung 6.6 dargestellten 6° -[100]-Drehkorngrenzen, die den höheren J_c -Wert besitzt. Die Pfeile in (a), (c) und (d) geben die Durchlaufrihtung der Hysteresen an.

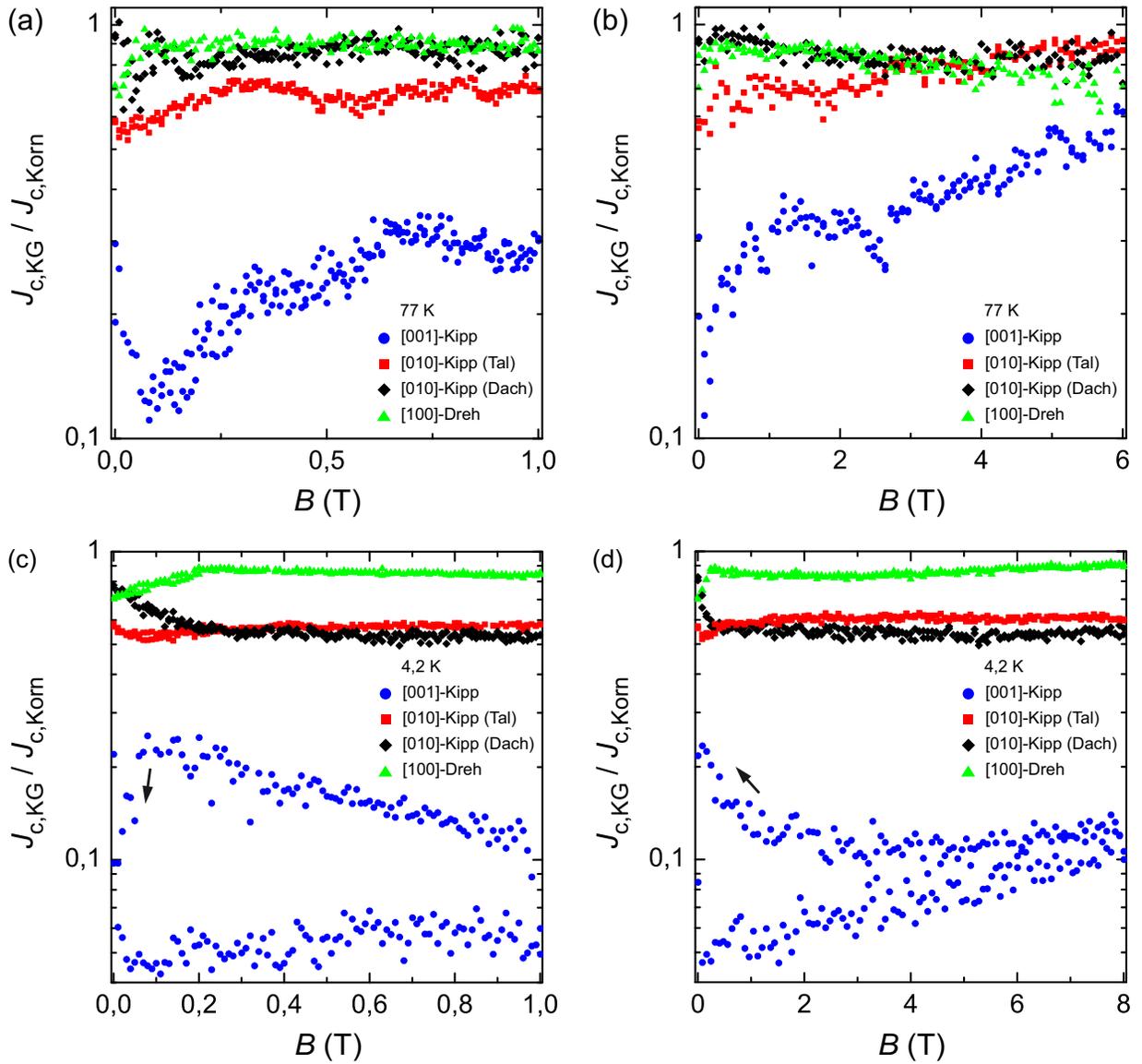


Abb. 6.10: Auf die Werte im Korn normierte kritische Stromdichten $J_{c,KG}/J_{c,Korn}$ verschiedener bikristalliner $\theta = 6^\circ$ -Korngrenzen in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Filmen als Funktion externer angelegter Magnetfelder B , die senkrecht zur den Substratoberflächen orientiert waren. Die Daten wurden (a), (b) bei 77 K und (c), (d) bei 4,2 K gemessen. Die gemessene [100]-Drehkorngrenze ist diejenige der zwei in Abbildung 6.6 dargestellten [100]-Drehkorngrenzen, die den höheren J_c -Wert besitzt. Die Pfeile in (c) und (d) geben die Durchlaufrichtung der Hysteresen an.

der vier Missorientierungstypen für magnetische Flussdichten bis 1 T und 8 T gezeigt (4,2 K). Die Messdaten stammen dabei von den gleichen Korngrenzen wie die in den Abbildungen 6.9(a) und (b) dargestellten Messdaten. Es zeigt sich, dass die J_c -Unterschiede zwischen den out-of-plane-Korngrenzen und den in-plane-Korngrenzen bei 4,2 K noch stärker ausgeprägt sind, als bei 77 K. Die Reduktionsfaktoren der [010]-Kippkorngrenzen bei z. B. 0,1 T betragen nur $\approx 1,5$ (Taltyp) oder $\approx 1,4$ (Dachtyp), während die kritische Stromdichte der [001]-Kippkorngrenze um einen Faktor ≈ 20 (Neufeldkurve) reduziert wird. Auch die kritische Stromdichte der [100]-Drehkorngrenze wird durch ein Magnetfeld der Flussdichte 0,1 T nur um einen Faktor $\approx 1,2$ unterdrückt.

Bei 4,2 K treten in den $J_c(B)$ -Abhängigkeiten der [001]-Kippkorngrenze wesentlich stärkere Hysteresen als bei 77 K auf. Ursache für diesen Effekt sind die deutlich größeren Pinningkräfte der Flusslinien bei tieferen Temperaturen, die zu einer Verstärkung des Effektes der Flussumkehr führen (s. Abschnitt 3.4). Ebenso wie in den $J_c(B)$ -Charakteristiken der Körner wird in den $J_c(B)$ -Charakteristiken der out-of-plane Korngrenzen keine ausgeprägte Hysterese gefunden.

Zusammenfassend besitzen die 6° -out-of-plane-Korngrenzen in externen Magnetfeldern bis zu magnetischen Flussdichten von ≈ 4 T deutlich größere kritische Stromdichten als die 6° -in-plane-Korngrenzen (77 K). Bei magnetischen Flussdichten von 0,01–0,5 T unterscheidet sich die kritische Stromdichte der in-plane- und out-of-plane-Korngrenzen dabei um noch größere Faktoren als im Eigenfeld. Bei 4,2 K nehmen die Unterschiede der kritischen Stromdichten der verschiedenen Korngrenzen deutlich zu.

6.5 Winkelabhängigkeit der kritischen Stromdichten in externen Magnetfeldern

In den bisherigen Untersuchungen blieb die Frage offen, wie die Winkelabhängigkeiten der kritischen Stromdichten der verschiedenen Korngrenzen durch Anlegen externer Magnetfelder verändert werden. Insbesondere ist dabei interessant, wie sich die Winkelabhängigkeiten der out-of-plane-Korngrenzen in Magnetfeldern im Vergleich zur Winkelabhängigkeit der in-plane-Korngrenzen darstellt. Diesen Fragen wurde durch $J_c(\theta)$ -Messungen von [010]-Kippkorngrenzen (Taltyp) und [001]-Kippkorngrenzen im technisch wichtigen Flussdichtebereich ≤ 1 T nachgegangen (Abbildung 6.11). Es zeigt sich, dass die [010]-Kippkorngrenzen ab 4° bei allen untersuchten Flussdichten deutlich größere kritische Stromdichten aufweisen, als die [001]-Kippkorngrenzen. An den normierten Daten wird deutlich, dass die geringfügige J_c -Reduktion der [010]-Kippkorngrenzen für $\theta \geq 6^\circ$ in etwa der J_c -Reduktion der Körner entspricht (Abbildung 6.12). Es liegt deshalb nahe zu vermu-

ten, dass die Hauptursache für die J_c -Verringerung der [010]-Kippkorngrenzen der mit dem Korngrenzenwinkel ansteigende vizinale Winkel der Substrate ist. Die Korngrenzen selbst haben, auch in magnetischen Flussdichten bis 1 T, dagegen kaum einen Effekt auf die kritische Stromdichte. Im Gegensatz zu den [010]-Kippkorngrenzen verursachen die [001]-Kippkorngrenzen eine beträchtliche Reduktion der kritischen Stromdichte. Im Eigenfeld zeigen diese Korngrenzen die typische exponentielle J_c -Reduktion mit steigendem Korngrenzenwinkel. Bei magnetischen Flussdichten von 0,2 T und 0,5 T ist die relative J_c -Verringerung sogar noch stärker ausgeprägt als im Eigenfeld.

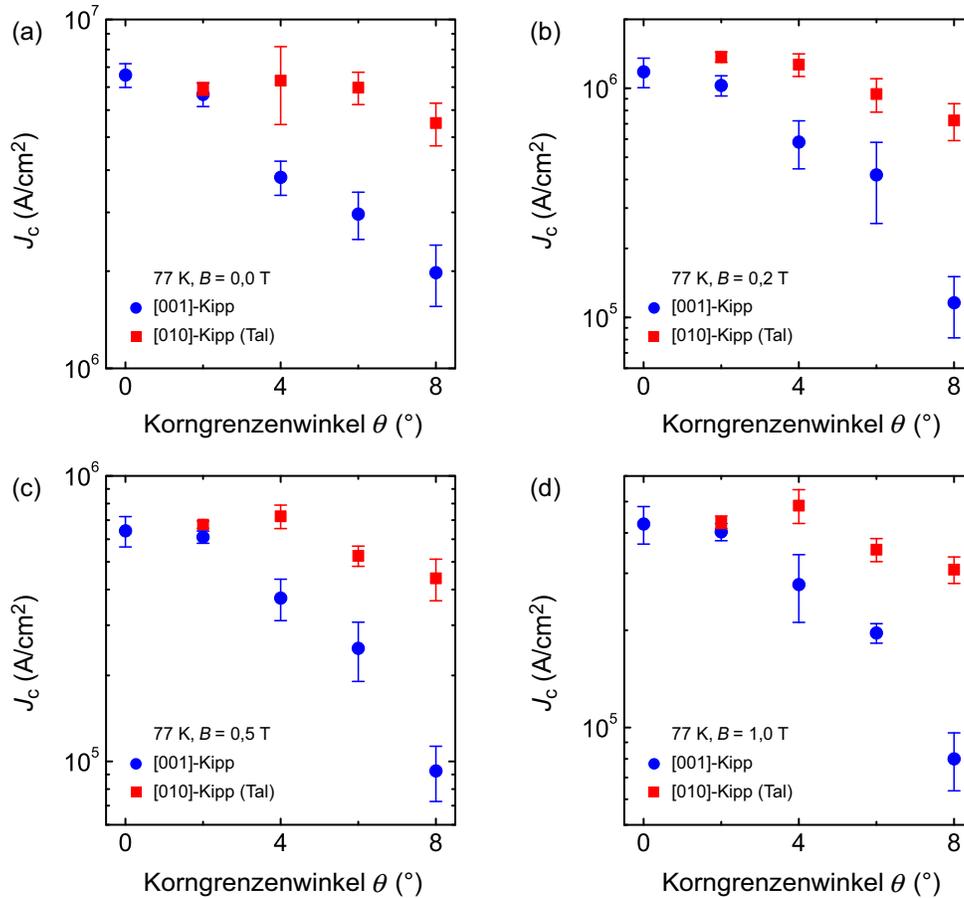


Abb. 6.11: Winkelabhängigkeiten der kritischen Stromdichten J_c von [001]-Kippkorngrenzen und [010]-Kippkorngrenzen (Taltyp) unter Einfluss senkrecht zur Substratoberfläche orientierter Magnetfelder der Flussdichten (a) 0 T, (b) 0,2 T, (c) 0,5 T und (d) 1,0 T (77 K).

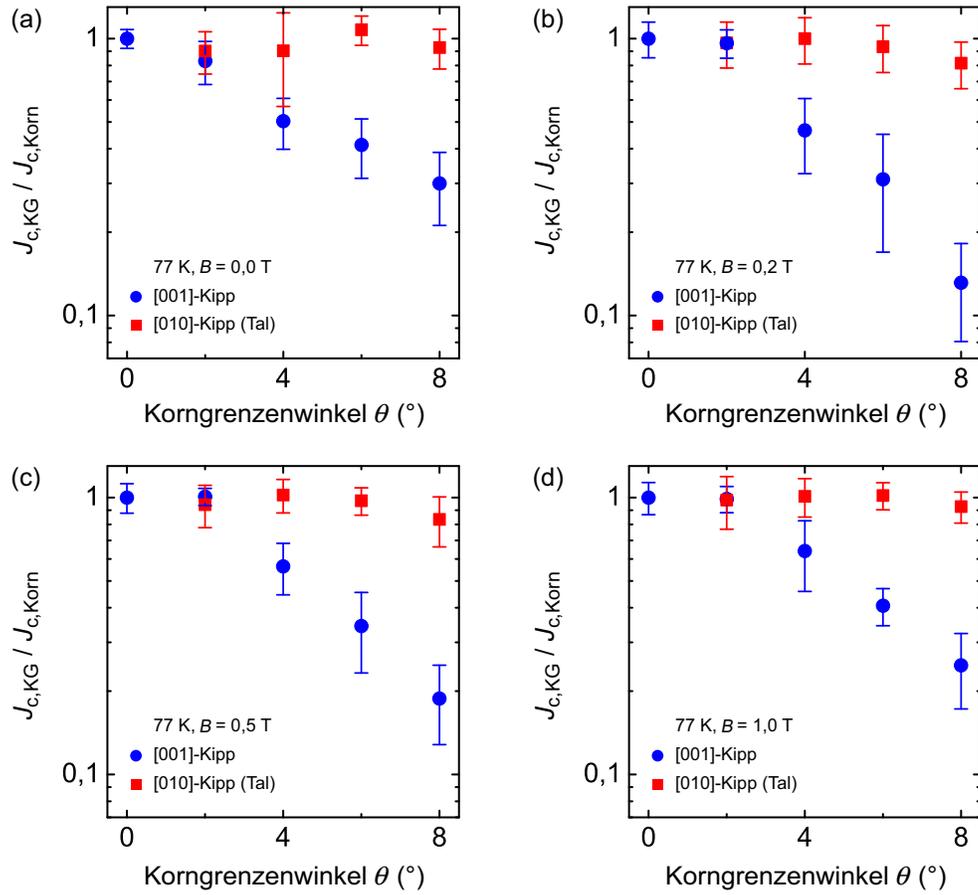


Abb. 6.12: Winkelabhängigkeiten der auf die entsprechenden Werte in den Körnern normierten kritischen Stromdichten $J_{c,KG}/J_{c,Korn}$ von [001]-Kippkorngrenzen und [010]-Kippkorngrenzen (Taltyp) unter Einfluss senkrecht zur Substratoberfläche orientierter Magnetfelder der Flussdichten (a) 0 T, (b) 0,2 T, (c) 0,5 T und (d) 1,0 T (77 K).

6.6 Mikrostrukturanalyse

Warum besitzen die out-of-plane-Kleinwinkelkorngrenzen im Vergleich zu den in-plane-Kleinwinkelkorngrenzen so große kritische Stromdichten? Es gibt mehrere mögliche Mechanismen, aufgrund derer für diese verschiedenen Korngrenzentypen unterschiedliche $J_c(\theta)$ -Abhängigkeiten erwartet werden. Die kritische Stromdichte wird z.B. durch eine Missorientierung der Keulen der d -Wellen Ordnungsparameter (vgl. Abschnitt 2.2) reduziert. Diese J_c -Reduktion unterscheidet sich zwar für die verschiedenen Typen von Korngrenzen, ist bei Kleinwinkelkorngrenzen jedoch vernachlässigbar. Für die J_c -Reduktion der Kleinwinkelkorngrenzen spielen dagegen die Versetzungen eine Schlüsselrolle. Dabei besitzen die verschiedenen Typen von Korngrenzen verschiedene Versetzungsstrukturen. Es liegt also nahe zu vermuten, dass diese strukturellen Unterschiede mit den J_c -Unterschieden verbunden sind.

Um die Mikrostruktur der Korngrenzen zu analysieren, wurden mehrere 6° -Korngrenzen der verschiedenen Missorientierungstypen mittels AFM, TEM, und HAADF STEM untersucht⁴. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei auf den [001]-Kippkorngrenzen und den [010]-Kippkorngrenzen, da bei diesen Typen die größten J_c -Unterschiede gefunden wurden. In diesem Abschnitt wird näher auf die TEM-Bilder dieser Korngrenzentypen eingegangen. Weitere TEM-Aufnahmen finden sich in Anhang A.

Während die AFM-Messungen die erwartete Mikrostruktur der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme zeigen (Abbildungen 6.13(a) und (b), 6.7), wurden in den TEM-Querschnitten der Korngrenzen bemerkenswerte Unterschiede gefunden. Die Unterschiede sind besonders deutlich an den Querschnitten von [001]-Kippkorngrenzen und [010]-Kippkorngrenzen zu sehen (Abbildungen 6.13(c) und (d)). Die Mikrostruktur der [001]-Kippkorngrenzen weist die typischen Stufenversetzungen mit [001]-orientierten Kernen auf, die zur Unterbrechung vieler $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einheitszellenschichten führen. Es wird erwartet, dass die mit dieser Unterbrechung verbundenen mikrostrukturellen Defekte den supraleitenden Ordnungsparameter, z. B. durch Bandverbiegung (vgl. Abschnitt 3.5), unterdrücken. Die gefundene Mikrostruktur der [001]-Kippkorngrenzen passt somit zu den geringen kritischen Stromdichten dieser Korngrenzen. Die [010]-Kippkorngrenzen weisen, im Gegensatz zu den [001]-Kippkorngrenzen, nur eine geringe Zahl von Stapelfehlern auf. Wie Abbildung 6.13(d) zeigt, passen sich die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einheitszellenschichten der Missorientierung stattdessen durch kontinuierliches „Biegen“ an, so dass viele der Einheitszellenschichten die Korngrenze ohne Unterbrechung überqueren.

Das Vorhandensein ununterbrochener $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einheitszellenschichten und die im Vergleich zu den [001]-Kippkorngrenzen deutlich geringere Zahl von Versetzungen bieten sich als Erklärung für die hohen kritischen Stromdichten der out-of-plane-Korngrenzen an.

⁴Die TEM und HAADF STEM-Messungen unserer Proben wurden am Oak Ridge National Laboratory durchgeführt.

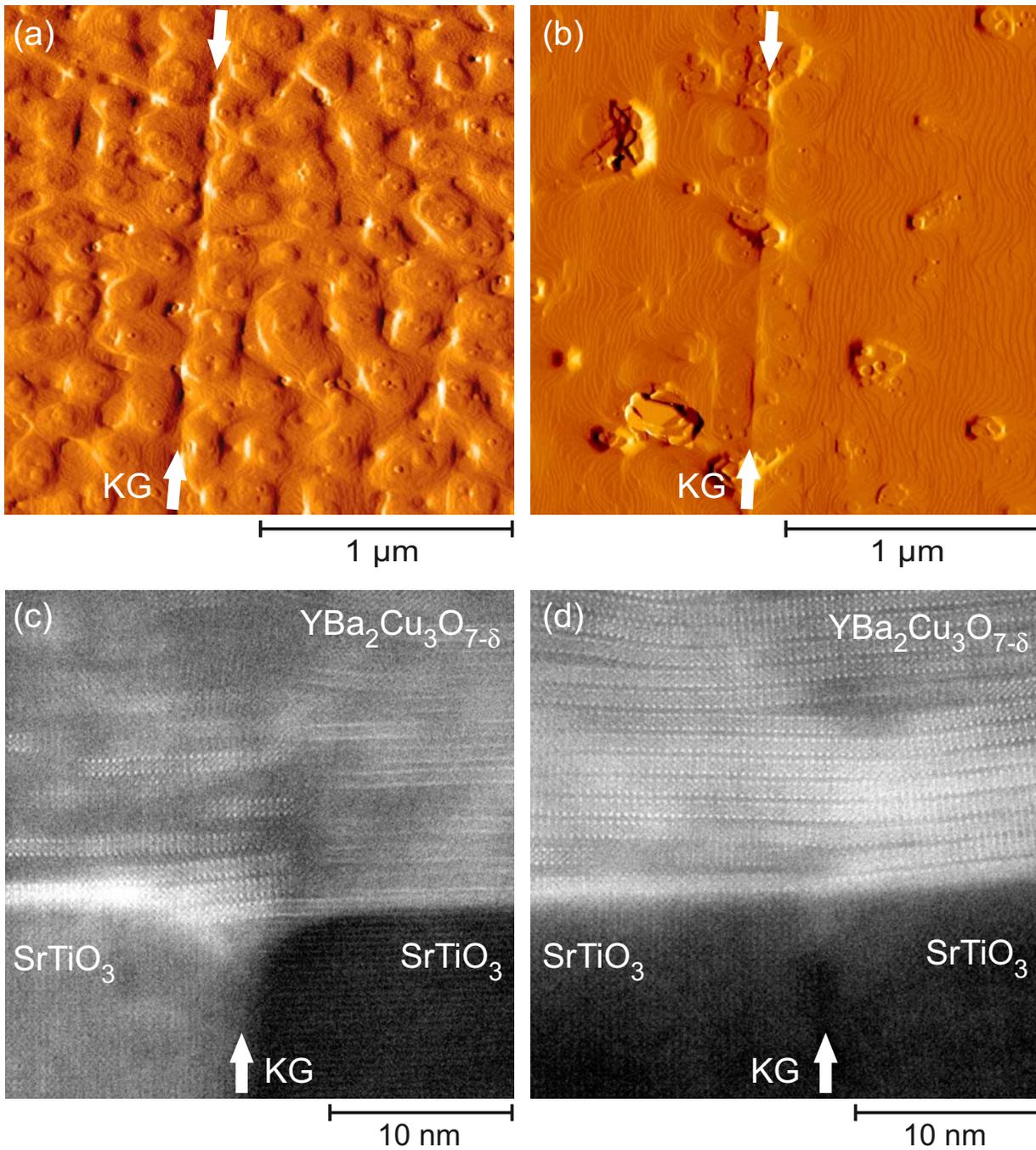


Abb. 6.13: AFM-Aufnahmen (a) einer $\theta = 6^\circ$ [001]-Kippkorngränze und (b) einer $\theta = 6^\circ$ [010]-Kippkorngränze (Taltyp). Das gezeigte Amplitudenfehlersignal wurde an Luft im Tapping-Mode gemessen. HAADF STEM-Querschnitte (c) einer $\theta = 6^\circ$ [001]-Kippkorngränze und (d) einer $\theta = 6^\circ$ [010]-Kippkorngränze (Taltyp).

In diesem Kapitel wurden bislang nur Untersuchungen der Eigenschaften undotierter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme und Korngrenzen gezeigt. Im abschließenden Abschnitt dieses Kapitels wird die Suche nach neuen Dotanden zur Korngrenzenoptimierung dargestellt.

6.7 Suche nach neuen Dotanden zur Korngrenzenoptimierung

Durch das an der Universität Augsburg gefundene Verfahren der Ca-Dotierung kann die kritische Stromdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen erhöht werden (Abschnitt 3.6). Um zu untersuchen, ob es neben Ca^{2+} noch andere Ionen gibt, welche die kritische Stromdichte von Korngrenzen erhöhen, wurde eine Serie homogen dotierter bikristalliner 24° -[001]-Kippkorngrenzen hergestellt. Als bisher am Lehrstuhl nicht eingesetzter Dotand wurde das z. B. von Klie *et al.* [135] vorgeschlagene Silber gewählt. Klie *et al.* vermuteten, dass Silber die kritische Stromdichte der Korngrenzen durch lokalen Stressabbau erhöhen könnte, ohne dabei die kritische Temperatur so stark abzusenken wie Calcium. Die Dotierungen der mittels PLD gewachsenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme (Dicke ≈ 100 nm) bestanden aus 30% Ca, 5% Ag oder 30% Ca + 5% Ag. Die kritische Stromdichte der Korngrenzen wurde bei 77 K und bei 4,2 K durch Transportmessung an fotolithografisch strukturierten Stegen (8 Stück bei jeder Probe) bestimmt (Tabelle 6.2). Eine undotierte Korngrenze und eine 30% Ca-dotierte Korngrenze dienten als Referenzproben. Die kritische Stromdichte der undotierten Probe ist bei beiden untersuchten Temperaturen vergleichbar mit Literaturwerten (vgl. Abschnitt 3.4). Eine kritische Stromdichte der Filme mit homogener 30% Ca-Dotierung ist bei 77 K nicht angebbbar, da die gemessene kritische Temperatur dieser Proben auf Werte < 77 K reduziert ist. Die Reduktion der kritischen Stromdichte ist dabei typisch für homogen Ca-dotierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme [136, 137].

Wie die Messungen zeigen, weisen die mit reinem Ca und die mit Ca/Ag dotierten Korngrenzen bei 4,2 K die höchsten J_c -Werte auf. Dabei führt die Ca/Ag-Dotierung zu einer größeren J_c -Erhöhung und geringeren T_c -Reduktion als die reine Ca-Dotierung. Eine reine Ag-Dotierung ist nicht hilfreich. Alle untersuchten Dotanden unterdrücken die kritische Temperatur der Filme zu stark, als dass die *homogene* Dotierung für die Erhöhung der kritischen Stromdichten von Korngrenzen bei 77 K eingesetzt werden könnte. Stattdessen könnte das *selektive* Dotieren (vgl. Abschnitt 3.6) verwendet werden. Die Wirkung selektiver Ca/Ag-Dotierung auf die kritische Stromdichte von Korngrenzen konnte nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Die Ergebnisse der Experimente mit homogenem Dotieren weisen allerdings darauf hin, dass die selektive Ca/Ag-Dotierung zu noch größeren J_c -Erhöhungen führen könnte, als die reine Ca-Dotierung.

Damit haben die an unserem Lehrstuhl durchgeführten Untersuchungen homogener Dotie-

rungen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mit Ca, Co, Zn, Ni, Ag, Ca/Ag und Sauerstoff-Überdotierung ergeben, dass Ca bzw. Ca/Ag als einzige Dotanden die kritische Stromdichte deutlich erhöhen (4,2 K). Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen durchschnittlichen Erhöhungen betragen dabei 43% mit 30% Ca-Dotierung und 111% mit 30% Ca + 5% Ag-Dotierung (4,2 K).

| Probenname | Dotierung | J_c @ 77 K (MA/cm ²) | J_c @ 4,2 K (MA/cm ²) | T_c (K) |
|------------|---------------|---------------------------------------|--|-----------|
| B631 | undotiert | 36 ± 14 | 360 ± 120 | 91,0 |
| B632 | 5% Ag | 27 ± 2 | 300 ± 40 | 90,7 |
| B633 | 30% Ca | <i>n/a</i> | 510 ± 100 | 62,0 |
| B634 | 5% Ag+ 30% Ca | <i>n/a</i> | 760 ± 110 | 71,0 |

Tabelle 6.2: Mittlere kritische Stromdichten J_c undotierter und homogen dotierter 24°- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -[001]-Kippkorngrenzen mit Standardabweichungen. Eine kritische Stromdichte der Filme mit homogener 30% Ca-Dotierung ist bei 77 K nicht angebar, da die gemessene kritische Temperatur dieser Proben auf Werte < 77 K reduziert ist. Die kritischen Temperaturen T_c der Körner der Filme sind ebenfalls angegeben.

6.8 Zusammenfassung

Messung der kritischen Stromdichte verschiedener Korngrenzentypen Während die J_c -Reduktion von [001]-Kippkorngrenzen in zahlreichen Arbeiten untersucht wurde, gibt es wenige publizierte Arbeiten für andere Missorientierungen. Im Rahmen dieser Dissertation wurden deshalb Korngrenzen der relevanten Missorientierungen ([001]-Kipp-, [010]-Kipp- (Taltyp, Dachtyp) und [100]-Dreh-Orientierung) untersucht. Die enge Staffelung der Korngrenzenwinkel (2° , 4° , 6° , 8°) ermöglichte dabei die Untersuchung des technisch relevanten Winkelbereichs mit hoher Auflösung. Vor Herstellung der Korngrenzen wurden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme auf einkristallinen Substraten mittels PLD hergestellt, untersucht und optimiert. Dabei gelang es, reproduzierbar Filme mit sehr hohen kritischen Stromdichten ($5,3\text{--}7,5$ MA/cm² @ 77 K, $39\text{--}53$ MA/cm² @ 4,2 K) und kritischen Temperaturen ($89,2\text{--}91,3$ K) herzustellen. In Röntgenbeugungsmessungen zeigten die Filme eine hervorragende Epitaxie, *c*-Achsen-Orientierung und keine Anzeichen für Fremdphasen. In rasterkraftmikroskopischen Messungen wurden keine *a*- oder *b*-Achsen-orientierten Körner gefunden. Die optimierten Depositionsbedingungen wurden zur Herstellung der bikristallinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen verwendet.

Vor Deposition der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme mit gepulster Laserablation wurden die Bikris-

tallsubstrate einem chemisch-thermischen Terminierungsverfahren unterzogen. Die Anwendung dieses Prozesses führte zu wohldefinierten und reinen Substratoberflächen und ermöglichte somit ihre Untersuchung mittels AFM. Diese Messungen ergaben eine geringe Dichte makroskopischer Defekte bei den [001]-Kippkorngrenzen und [010]-Kippkorngrenzen (Dachtyp) sowie eine sehr geringe Defektdichte bei [010]-Kippkorngrenzen (Taltyp) und [001]-Drehkorngrenzen.

Nach Deposition der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten wurden die Proben fotolithografisch strukturiert und anschließend Transportmessungen in 4-Punkt-Anordnung durchgeführt. Die Querschnitte der Messbrücken wurden mittels AFM bestimmt. Für jede der 35 hergestellten Proben wurden J_c -Messungen von 6–8 Korngrenzenbrücken bei Temperaturen von 77 K und 4,2 K ausgewertet. Zum Vergleich wurden auch die J_c -Werte der Körner bestimmt.

Das wichtigste Ergebnis der Messungen ist, dass die verschiedenen Korngrenzentypen, entgegen vorherrschender Meinungen (s. z. B. [213–215]), deutlich unterschiedliche kritische Stromdichten besitzen. Während die [001]-Kippkorngrenzen die typische J_c -Reduktion zeigen, weisen die [010]-Kippkorngrenzen wesentlich größere kritische Stromdichten auf. Auch die [100]-Drehkorngrenzen reduzieren die kritische Stromdichte für Winkel $< 6^\circ$ deutlich weniger als die [001]-Kippkorngrenzen. Die out-of-plane-Korngrenzen unterdrücken demnach die kritische Stromdichte wesentlich weniger stark als bislang bekannt.

Für viele technische Anwendungen von Bandsupraleitern ist die Stabilität der kritischen Stromdichte in äußeren Magnetfeldern eine Grundvoraussetzung. Deshalb ist es wichtig zu wissen, ob die J_c -Unterschiede der verschiedenen Korngrenzentypen auch in äußeren Magnetfeldern bestehen bleiben. Für die Messungen in Magnetfeldern wurden die 6° -Korngrenzen ausgewählt. Es zeigt sich, dass die Unterschiede der kritischen Stromdichten zwischen in-plane-Korngrenzen und out-of-plane-Korngrenzen, in Magnetfeldern mit Flussdichten $\leq 0,5$ T sogar noch stärker ausgeprägt sind, als im Eigenfeld. Während die kritische Stromdichte der [010]-Kippkorngrenzen bei 0,1 T nur um Faktoren von 1,9 (Taltyp) oder 1,7 (Dachtyp) reduziert wird, beträgt bei dieser Flussdichte der Reduktionsfaktor der [001]-Kippkorngrenzen $\approx 8,0$ (77 K). Auch die kritische Stromdichte der [100]-Drehkorngrenze wird nur um den Faktor 1,5 unterdrückt. Erst bei magnetischen Flussdichten > 4 T gleichen sich die J_c -Reduktionsfaktoren der verschiedenen Korngrenzentypen an (77 K).

Mikrostrukturanalyse Um die Ursachen der hohen kritischen Stromdichten der out-of-plane-Korngrenzen zu erforschen, wurde eine Mikrostrukturanalyse durchgeführt. Während AFM-Untersuchungen die erwartete Oberflächenstruktur zeigen, lassen STEM-Messungen (Oak Ridge National Laboratory) bemerkenswerte strukturelle Unterschiede zwischen den in-plane und out-of-plane 6° -Korngrenzen erkennen. Die [001]-Kippkorngrenzen führen zu hohen Defektdichten an den Korngrenzen und damit zur Unterbrechung einer großen Anzahl von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einheitszellenschichten, wohingegen die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einheitszel-

lenschichten bei den out-of-plane-Korngrenzen nur selten unterbrochen sind. Es ist nahe liegend zu vermuten, dass dieser mikrostrukturelle Unterschied die Ursache für die großen J_c -Werte der out-of-plane-Korngrenzen im Vergleich zu den in-plane-Korngrenzen ist.

Suche nach neuen Dotanden zur Korngrenzenoptimierung Um zu untersuchen, ob es neben den in der Literatur bekannten Ca^{2+} -Ionen weitere Ionen gibt, die die kritische Stromdichte der Korngrenzen erhöhen, wurden die kritischen Stromdichten homogener Ag-, Ca- und Ca/Ag-dotierter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen bestimmt. Wie die Messungen zeigen, weisen die mit reinem Ca und die mit Ca/Ag dotierten Korngrenzen die höchsten J_c -Werte auf. Eine reine Ag-Dotierung führt zu keiner Erhöhung der kritischen Stromdichte. Damit haben an unserem Lehrstuhl durchgeführte Untersuchungen homogener Dotierungen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mit Ca, Co, Zn, Ni, Ag, Ca/Ag und Sauerstoff-Überdotierung ergeben, dass Ca bzw. Ca/Ag als einzige Dotanden die kritische Stromdichte deutlich erhöhen. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen mittleren Erhöhungen bei 24° -Kippkorngrenzen betragen dabei 43% mit Ca-Dotierung und 111% mit Ca/Ag-Dotierung (4,2 K). Ein weiteres Ergebnis ist, dass das *homogene* Dotieren für alle untersuchten Dotanden die kritischen Temperaturen zu stark unterdrückt, als dass es für die Verbesserung der Eigenschaften von Korngrenzen bei 77 K verwendet werden könnte. Stattdessen könnte das *selektive* Dotieren eingesetzt werden.

Nach den Ergebnissen der Korngrenzenuntersuchungen werden im nun folgenden Kapitel die in Kooperation mit der Firma Nexans durchgeführten Untersuchungen zur Optimierung metallorganisch deponierter Bandsupraleiter vorgestellt.

7 Industriekooperation mit Nexans

Der von der Firma Nexans gewählte Ansatz zur Herstellung von Bandsupraleitern nutzt das potentiell kostengünstige und skalierbare chemische Verfahren der metallorganischen Deposition (MOD). Nexans verfolgt dabei das Ziel, sowohl die Pufferschichten als auch die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten mittels MOD herzustellen. Ein derartiger Prozess existiert bislang noch nicht, könnte allerdings die kosteneffiziente Herstellung von Bandsupraleitern ermöglichen. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen präsentiert, die zur Optimierung des MOD-Verfahrens durchgeführt wurden. Als erstes wird dabei auf die Eigenschaften MOD-gewachsener einkristalliner Filme und Bikristallkorngrenzen eingegangen. Anschließend werden die Resultate der Untersuchungen metallorganisch hergestellter Bandsupraleiter und die Optimierung der Pufferschichtsysteme der Bandsupraleiter dargestellt. Im letzten Teil dieses Kapitels wird gezeigt, dass auch die kritische Stromdichte metallorganisch hergestellter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen und Bandsupraleiter mittels selektiver Ca-Dotierung erhöht werden kann.

7.1 Metallorganisch deponierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme und -Korngrenzen

Zur Optimierung des metallorganischen Depositionsprozesses wurden von Nexans zahlreiche $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten hergestellt und bei Nexans (Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie (SEM)) und in Augsburg (AFM, induktive J_c -Messung) untersucht. Als Substrate dienten dabei zunächst SrTiO_3 -Einkristalle und -Bikristalle mit [001]-Kippkorngrenzen. Später wurden auch RABiTS-Bänder mittels MOD beschichtet und anschließend untersucht (s. nächster Abschnitt). Die auf Einkristallen gewachsenen Schichten weisen kritische Stromdichten auf ($\approx 3 \text{ MA/cm}^3$), die bis auf einen Faktor ≈ 2 an die von PLD-gewachsenen Schichten heranreichen. Die Mikrostruktur einer dieser MOD- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme ist in Abbildung 7.1 gezeigt. Die Oberfläche der Probe weist kaum Unregelmäßigkeiten auf und ist vergleichbar mit der Mikrostruktur von PLD-gewachsenen

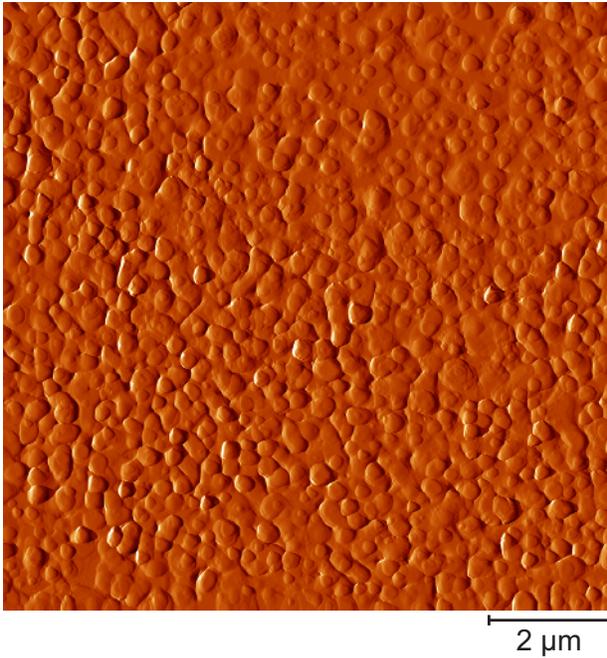


Abb. 7.1: AFM-Aufnahme eines YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Films, der von Nexans mittels MOD auf einem SrTiO₃-Einkristallsubstrat hergestellt wurde. Das gezeigte Amplitudenfehlersignal wurde an Luft im Tapping-Mode gemessen.

YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Filmen. Die kritische Stromdichte dieser Probe beträgt 3,0 MA/cm² (77 K, induktive Messung). Die ersten Korngrenzen bikristalliner MOD-Schichten zeigten einen bemerkenswerten mikrostrukturellen Unterschied im Vergleich zu PLD-gewachsenen Korngrenzen (Abbildung 7.2). In dem MOD-Film sind an der 24° Bikristallkorngrenze (Abbildung 7.2(a)) Körner mit einer hohen Missorientierung zu finden, die *a*- bzw. *b*-Achsenorientierten Körnern ähneln. Dieses Ergebnis wurde von Nexans durch Rasterelektronenmikroskopie bestätigt. Die kritische Stromdichte dieser Probe wurde sowohl mit Transportmessungen als auch induktiv bestimmt. Die Werte streuen stark (13–29 kA/cm², 77 K). Dies ist ein klarer Hinweis auf die Inhomogenität der Probe. Da die kritische Stromdichte der Probe beim Tempern instabil war, konnten mit ihr keine Messungen zum Einfluss selektiver Ca-Dotierung durchgeführt werden. Um herauszufinden, ob die Bildung der Körner mit hoher Missorientierung eine Folge des großen Korngrenzenwinkels ist, wurden MOD-YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Schichten auf SrTiO₃-Bikristallen mit 6°-[001]-Kippkorngrenzen hergestellt. In Röntgenmessungen, die von Nexans durchgeführt wurden ((113) Polfigur, (005) Rocking-Kurve), waren keine signifikanten Unterschiede zwischen dieser Bikristallprobe und Einkristallproben zu erkennen. In AFM-Messungen (Abbildung 7.2(b)) sind jedoch auch bei der 6°-Korngrenze ähnliche Inhomogenitäten wie bei der 24°-Korngrenze nachweisbar. Die Inhomogenitäten sind vermutlich auch bei dieser Probe die Ursache für die relativ geringe kritische Stromdichte von ≈ 200 kA/cm² (77 K, induktive Messung). Damit ist ein großer Korngrenzenwinkel als alleinige Ursache für die Bildung der Inhomogenitäten bei MOD-YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Korngrenzen auszuschließen.

In einer weiteren Probenserie wurden bei Nexans zusätzliche YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Filme mit-

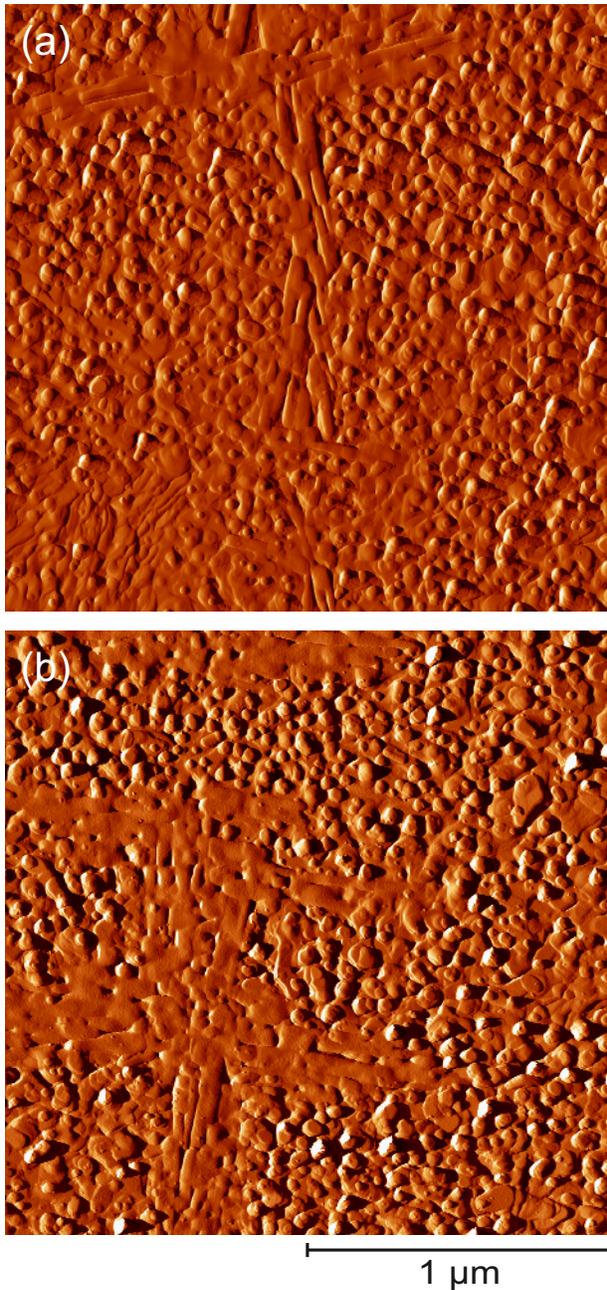


Abb. 7.2: AFM-Aufnahmen bikristalliner $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen, die von Nexans mittels MOD hergestellt wurden. (a) 24° -[001]-Kippkorngrenze und (b) 6° -[001]-Kippkorngrenze. Das gezeigte Amplitudenfehlersignal wurde an Luft im Tapping-Mode gemessen.

tels metallorganischer Deposition auf Bikristallsubstraten mit 24° -[001]-Kippkorngrenzen hergestellt. Dabei konnten Korngrenzen hoher Qualität gewachsen werden. Die kritische Stromdichte dieser Proben betrug bis zu 55 kA/cm^2 (77 K, induktive Messung) und ist damit vergleichbar mit J_c -Werten entsprechender PLD-gewachsener Korngrenzen. An diesen Korngrenzen befinden sich außerdem keine Körner besonders hoher Missorientierung (Abbildung 7.3). Ein wichtiges Resultat dieser Experimente ist, dass auch mit dem MOD-Verfahren Korngrenzen hoher Qualität hergestellt werden können. Für die Herstellung von

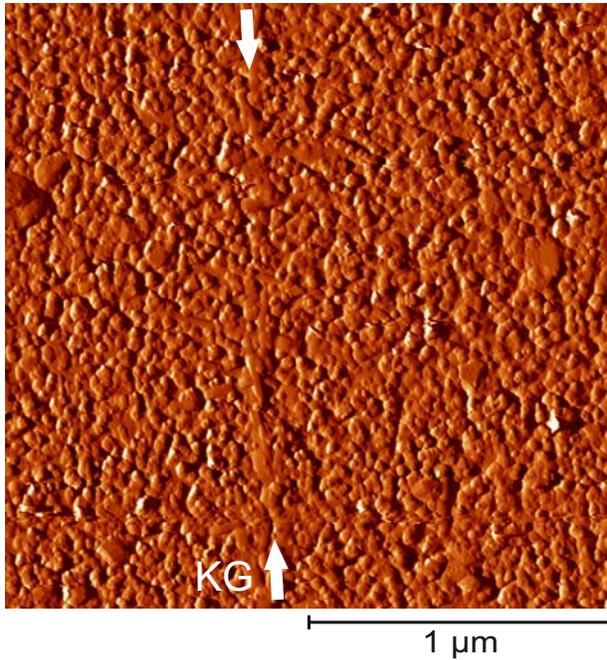


Abb. 7.3: AFM-Messung der bikristallinen 24°-[001]-Kippkorngrenze eines Nexans MOD-YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Films. Zur Herstellung dieses Films wurden optimierte Parameter verwendet. Das gezeigte Amplitudenfehlersignal wurde an Luft im Tapping-Mode gemessen.

Bandsupraleitern ist dies eine Voraussetzung um hohe J_c -Werte zu erreichen. Wichtig ist hierbei, dass sich bei MOD-YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Filmen leicht Körner hoher Missorientierung an Korngrenzen bilden können. Die Bildung dieser Inhomogenitäten muss unbedingt vermieden werden, da diese die kritische Stromdichte stark reduzieren. Die Ursache für die Bildung dieser Körner ist nicht eindeutig geklärt. Da die Herstellungsbedingungen der Filme konstant gehalten wurden, erscheint eine zunächst nicht optimale Stöchiometrie der YBa₂Cu₃O_{7-δ}-TFA-Lösung als wahrscheinlich.

7.2 Metallorganisch deponierte YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Bandsupraleiter

Die ersten von Nexans auf gepufferten RABiTS-Bändern metallorganisch abgeschiedenen YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Filme wiesen nur geringe kritische Stromdichten von 33–41 kA/cm² auf (77 K, induktive Messung). Die kritische Stromdichte dieser Proben ließ sich nicht durch Tempern erhöhen, was eine mangelhafte Sauerstoffbeladung der Filme als Ursache der geringen J_c -Werte ausschließt. In Röntgenuntersuchungen (Nexans) zeigten die Filme eine gute Textur, jedoch auch einen signifikanten Anteil von Fremdphasen.

Wie in Abschnitt 4.2 erläutert, hängt die Epitaxie der YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Schichten von der Qualität des verwendeten Pufferschichtsystems ab. Deshalb lag es nahe, zunächst Versuche

zur Optimierung der Pufferschichten durchzuführen. Die dazu durchgeführten Untersuchungen werden im nächsten Abschnitt beschrieben. Durch die Optimierung der Pufferschichten erhofften wir uns eine Verbesserung der Epitaxie der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten und damit eine Erhöhung der kritischen Stromdichten. Mit optimierten Pufferschichten ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$ -Doppelschicht) gelang es Nexans im dritten Projektjahr tatsächlich, Bandsupraleiterproben mit bis zu 980 kA/cm^2 (Probe c12-09-08-1, 77 K, induktive Messung) herzustellen. Dies zeigt, dass im Rahmen des Projektes geeignete Pufferschichten und Depositionsparameter für die MOD-Herstellung guter Bandsupraleiterproben identifiziert werden konnten.

Ein systematischer Vergleich der kritischen Stromdichten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen mit den mittels Röntgen-Strukturanalyse bestimmten epitaktischen Anteilen EF ¹ bestätigte die Vermutung, dass ein epitaktischer Pufferschichtanteil (CeO_2) von mindestens 72% bei metallorganisch deponierten Filmen Voraussetzung ist, um hohe J_c -Werte erreichen zu können. So besaß z. B. die Probe c12-09-08-1 mit $EF = 86 \pm 14\%$ eine große kritische Stromdichte von bis zu 980 kA/cm^2 (77 K), während z. B. die Probe RCY-19-09-08 mit $EF = 66 \pm 5\%$ bei 77 K keine Supraleitung zeigte.

7.3 Pufferschichtsysteme von RABiTS-Bändern

Für die Untersuchung der Qualität der verschiedenen Pufferschichten wurden bei Nexans Strukturanalysen durch Röntgendiffraktometrie durchgeführt. In Augsburg wurden zudem die kritischen Stromdichten von PLD- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen untersucht, die auf den Pufferschichten gewachsen wurden. Als Pufferschichtsystem wurde entweder eine einzelne metallorganisch deponierte $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - (LZO) Schicht (Nexans) oder eine Doppelschicht aus einem MOD- $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Film (Nexans) und einem mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition, (PVD)) deponierten CeO_2 -Film (Theva) verwendet. Die Pufferschichten wurden bei Nexans durch Röntgenbeugung charakterisiert. Anschließend wurden in Augsburg auf den Pufferschichten mittels PLD $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten gewachsen, und die kritischen Stromdichten dieser Schichten induktiv gemessen. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass auf doppelten Pufferschichten gewachsene $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten etwa 50% größere J_c -Werte aufweisen als $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten, die auf LZO-Einfachschichten hergestellt werden. CeO_2/LZO -Doppelschichten sind demnach das Pufferschichtsystem der Wahl. Derzeit arbeitet Nexans daran, auch die CeO_2 -Schichten mittels MOD herzustellen.

¹Für die Abschätzung werden $\theta/2\theta$ -Scans und Rocking-Kurven der Schichten mit entsprechenden Messungen von Standardschichten verglichen. Details der Methode sind in Ref. [173] dargestellt.

Beim Vergleich der Röntgenbeugungskurven (Nexans) metallorganisch deponierter und PLD-gewachsener $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme wurde ein interessanter Effekt festgestellt. Die Epitaxie der PLD- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten hängt weniger von der Epitaxie der darunter liegenden Pufferschichten ab, als die Epitaxie der MOD- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten. Möglicherweise ist die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten in den unterschiedlichen Wachstumsprozessen bei der PLD- bzw. MOD-Filmherstellung begründet, die zu verschiedenartigen Mikrostrukturen der Filme führen.

| Proben- name RLZ- | d CeO ₂ (nm) | d LZO (nm) | EF LZO (%) | PF LZO (%) | $RC \beta$ TD (°) | $RC \beta$ RD (°) | J_c (MA/cm ²) |
|-------------------------|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 11-12-07 | 169 | 0 | 102 ± 9 | 15 ± 2 | 6,2 ± 0,4 | 9,9 ± 0,5 | 0,67 |
| 11-12-24 | 160 | 0 | 78 ± 5 | 15 ± 2 | 5,8 ± 0,2 | 9,6 ± 0,3 | 1,03 |
| 07-08-18 | 97 | 0 | 93 ± 12 | 3 ± 2 | 6,4 ± 0,4 | 9,4 ± 0,4 | 0,57 |
| 31-08-10 | 115 | 0 | 106 ± 8 | 2 ± 2 | 6,7 ± 0,4 | 11,0 ± 0,5 | 0,63 |
| 04-03-05 | 48 | 0 | 125 ± 13 | 1 ± 7 | 6,0 ± 0,5 | 9,6 ± 0,7 | 0,59 |
| 04-03-06 | 51 | 0 | 106 ± 11 | 11 ± 6 | 6,0 ± 0,4 | 9,8 ± 0,7 | 1,14 |
| | | | EF CeO ₂ (%) | PF CeO ₂ (%) | | | |
| 14-02-07-28 | 90 | 150 | 75 ± 8 | 8 ± 1 | 7,7 ± 0,4 | 10,7 ± 0,5 | 1,31 |
| 14-02-07-35 | 90 | 150 | 75 ± 8 | 8 ± 1 | 8,0 ± 0,5 | 10,9 ± 0,6 | 1,51 |

Tabelle 7.1: Vergleich der J_c -Werte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten, die auf RABiTS-Bändern mit verschiedenen Pufferschichtsystemen mittels PLD gewachsen wurden. Außerdem von Nexans gemessene charakteristische Daten der Pufferschichtsysteme: Dicke d , abgeschätzte epitaktische Schichtanteile EF und polykristalline Schichtanteile PF sowie die Halbwertsbreiten $RC \beta$ der CeO₂ (200)- bzw. LZO (400) Rockingkurven (Wobei die Rockingachsen entweder in transversaler Richtung (TD) oder in Rollrichtung (RD) der Bänder orientiert waren). Der obere Teil der Tabelle beschreibt Proben mit MOD $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Pufferschichten (Nexans), der untere Teil Proben mit MOD $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ +PVD CeO₂-Pufferschichten (Nexans, Theva). Die Dicke der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten beträgt 200 ± 20 nm.

7.4 Selektive Calcium-Dotierung metallorganisch deponierter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten

Die Wirkung der selektiven Calcium-Dotierung auf die kritische Stromdichte wurde bislang nur an PLD-gewachsenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten und nicht an metallorganisch deponierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten untersucht (vgl. Abschnitt 3.6). In Kollaboration mit Nexans wurden deshalb Experimente durchgeführt, um zu überprüfen, ob die selektive Calcium-Dotierung auch zur Erhöhung der kritischen Stromdichte metallorganisch deponierter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen eingesetzt werden kann. Außerdem wurde untersucht, ob die selektive Calcium-Dotierung auf den MOD-Bandsupraleiter-Fertigungsprozess von Nexans übertragbar ist.

Selektive Dotierung (PLD) von Korngrenzen

Die selektive Ca-Dotierung wurde parallel zu ersten Experimenten mit Bandsupraleitern anhand bikristalliner MOD- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen analysiert, da zunächst keine Bandsupraleiter guter Qualität zur Verfügung standen. Dazu wurden bei Nexans mittels MOD SrTiO_3 -Bikristalle mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ beschichtet. Anschließend wurde die kritische Stromdichte der Korngrenzen in Augsburg induktiv gemessen, mittels PLD eine Ca-dotierte Deckschicht aufgewachsen und die kritische Stromdichte erneut bestimmt. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Die kritische Stromdichte der 24° -Korngrenze, die undotiert bereits einen hohen J_c -Wert besaß, konnte durch selektives Ca-Dotieren um den Faktor 1,9 erhöht werden. Bei der 6° -Korngrenze, die undotiert einen relativ geringen J_c -Wert aufwies, betrug der Erhöhungsfaktor sogar mindestens 3,8. Diese Ergebnisse deuteten darauf hin, dass das selektive Ca-Dotieren die kritische Stromdichte auch von MOD-Bandsupraleitern erhöhen könnte. Zusätzlich wurde gefunden, dass das Ca-Dotieren besonders gut bei Korngrenzen mit niedrigen kritischen Stromdichten wirkt. Ein ähnliches Verhalten wurde z. B. von Weber *et al.* [106, 205] bei $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen beobachtet.

| Probe | Korngrenze | J_c vor Dot. (kA/cm ²) | Kommentar | J_c nach Dot. (kA/cm ²) | Faktor der J_c - Erhöhung |
|-----------------------|-------------------|--|---|---|-----------------------------------|
| 07-08-01 | 24° [001]-Kipp | 55 | relativ hoher J_c -Wert (vergleichbar mit PLD-Korngrenze) | 104 | 1,9 |
| 26-07-04, Stelle 1 | 6° [001]-Kipp | 189 | relativ niedriger J_c -Wert (entsprechende PLD-Korngrenze besitzt 2–3 MA/cm ²) | 709 | 3,8 |
| 26-07-04, Stelle 2 | 6° [001]-Kipp | 216 | relativ niedriger J_c -Wert (entsprechende PLD-Korngrenze besitzt 2–3 MA/cm ²) | 920 | 4,2 |

Tabelle 7.2: Kritische Stromdichten J_c (77K, induktiv gemessen) bikristalliner metallorganisch deponierter YBa₂Cu₃O_{7- δ} -[001]-Kippkorngrenzen (Nexans) vor bzw. nach selektiver Ca-Dotierung (PLD, Augsburg).

Selektive Dotierung (PLD) von YBa₂Cu₃O_{7- δ} -Bandsupraleitern

Ende des zweiten Projektjahres standen erste von Nexans auf RABiTS-Bändern metallorganisch deponierte YBa₂Cu₃O_{7- δ} -Schichten zur Verfügung. Diese wurden in Augsburg mittels PLD selektiv dotiert. Eines dieser Bänder, das eine sehr geringe kritische Stromdichte aufwies (41 kA/cm², 77 K), wurde in Augsburg mittels einer Y_{0,7}Ca_{0,3}Ba₂Cu₃O_{7- δ} -Deckschicht selektiv dotiert und die kritische Stromdichte vor und nach dem Dotieren induktiv bestimmt. Im Rahmen der Streuung der gemessenen J_c -Werte wurde hierbei keine J_c -Erhöhung beobachtet. Auch bei einer weiteren MOD-YBa₂Cu₃O_{7- δ} -Testprobe, die eine relativ geringe kritische Stromdichte von 0,35 MA/cm² aufwies, konnte keine signifikante J_c -Erhöhung durch selektives Ca-Dotieren erzielt werden.

Im dritten Projektjahr gelang es Nexans durch Optimierung des MOD-Verfahrens, Bänder mit J_c -Werten von bis zu 0,98 MA/cm² (77 K) herzustellen. Die kritische Stromdichte des Bandes mit dem höchsten J_c -Ausgangswert konnte durch selektives Ca-Dotieren (60 nm dicke Deckschicht) von 0,98 MA/cm² auf 1,16 MA/cm² vergrößert werden. An einer Schwachstelle des Bandes, an der die kritische Stromdichte zunächst nur 0,62 MA/cm²

betrug, wurde die kritische Stromdichte sogar um 44%, auf $0,89 \text{ MA/cm}^2$ vergrößert. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den Ergebnissen der selektiven Ca-Dotierung bikristalliner Korngrenzen, und den Resultaten früherer Arbeiten zur selektiven Dotierung von IBAD-Bandsupraleitern [187], bei denen eine besonders große Erhöhung im Fall von relativ niedrigen J_c -Ausgangswerten beobachtet wurde. Allerdings stellt sich die Frage, warum selektives Ca-Dotieren zuverlässig bei Bikristallkorngrenzen, jedoch nur bei einem Teil der Bandsupraleiter, J_c -erhöhend wirkt. Eine mögliche Ursache für diesen Effekt ist eine unterschiedliche Defektstruktur der Bandsupraleiter. In einzelnen Bandleiterproben könnte die kritische Stromdichte z. B. durch andere Defekte als Korngrenzen limitiert sein, deren kritische Stromdichte sich nicht durch selektives Dotieren erhöhen lässt.

Die vorgestellten Experimente zeigen, dass selektives Ca-Dotieren die kritische Stromdichte metallorganisch hergestellter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Bandsupraleiter erhöhen kann. Um das Potential der selektiven Ca-Dotierung für die Erhöhung der kritischen Stromdichte von Schwachstellen kommerzieller Bandsupraleiter zuverlässig abschätzen zu können, sind allerdings weitere Experimente nötig.

Herstellung Ca-dotierter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme mittels metallorganischer Deposition

Nur falls es möglich ist, Ca-dotierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten guter Qualität auch mittels MOD herzustellen, kann das Verfahren der selektiven Ca-Dotierung optimal in den Nexans-Produktionsprozess von Bandsupraleitern eingegliedert werden. Um dies zu untersuchen, wurde in Augsburg die Qualität von 30 % Ca-dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten durch induktive J_c -Messungen und AFM-Messungen charakterisiert, die Nexans mittels MOD hergestellt hatte.

Erste Versuche der Herstellung Ca-dotierter Schichten scheiterten, da die dotierten Filme nach der Pyrolyse Risse aufwiesen. Dieses Problem konnte gelöst werden, indem von Nexans ein neues Herstellungsverfahren entwickelt wurde. Anstatt Ca-enthaltende organische Verbindungen den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -TFA-Lösungen beizumischen, wurde nun direkt $\text{Y}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Pulver in TFA aufgelöst. Mit solchen Lösungen konnten rissfreie, 20–300 nm dicke, Ca-dotierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten auf LaAlO_3 -Einkristallen hergestellt werden. Die kritische Stromdichte der ersten, mittels des modifizierten Verfahrens Ca-dotierten, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme betrug $\lesssim 2,0 \text{ MA/cm}^2$ (4,2 K). Später gelang es Nexans durch Optimierung der Prozessparameter die kritische Stromdichte auf bis zu $8,0 \text{ MA/cm}^2$ zu steigern (4,2 K). Das wichtige Resultat dieser Untersuchungen besteht darin, dass es auch mit der MOD-Technik möglich ist, Ca-dotierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme guter Qualität herzustellen.

Die Technik des selektiven Dotierens von Korngrenzen konnte, aufgrund einer unerwarte-

ten Zersetzung der zu dotierenden Schicht bei der Pyrolyse der Deckschicht, von Nexans noch nicht erfolgreich auf das MOD-Verfahren übertragen werden. Dieses Problem scheint jedoch, z. B. durch eine Modifikation des TFA-Precursors oder Einführung eines Rekrystallisationsschritts, lösbar zu sein. Das selektive Dotieren durch MOD-Deckschichten wird allerdings, aufgrund der im Rahmen des Projektes erzielten Steigerungen der kritischen Stromdichten, und des viel versprechenden Resultats in Bezug auf die Verbesserung der Eigenschaften von Schwachstellen der Bandsupraleiter, von Nexans weiter entwickelt.

7.5 Zusammenfassung

Untersuchung von Pufferschichtsystemen für MOD-Bandsupraleiter Um die Qualität der Bandsupraleiter von Nexans zu erhöhen, wurden Versuche zur Optimierung der auf NiW-Bändern gewachsenen Pufferschichtsysteme durchgeführt. Diese Experimente ergaben, dass $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten, die auf CeO_2/LZO -Doppelschichten gewachsen werden, etwa 50% größere J_c -Werte (bis $1,5 \text{ MA/cm}^2$) aufweisen, als $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten, die auf LZO-Einfachschichten hergestellt werden. CeO_2/LZO -Doppelschichten sind damit eindeutig das Pufferschichtsystem der Wahl.

Suche nach möglichen Korngrenzoptimierungsverfahren für MOD- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme Vor Beginn der Experimente mit selektivem Dotieren von MOD- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen wurde die Qualität der MOD-Filme und -Korngrenzen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die auf Einkristallen gewachsenen Schichten J_c -Werte aufweisen ($\approx 3,0 \text{ MA/cm}^2$, 77 K), die bis auf einen Faktor ≈ 2 an die J_c -Werte PLD-gewachsener Filme heranreichen. Nach Optimierung der Herstellungsbedingungen gelang es Nexans, auch MOD- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen mit großen kritischen Stromdichten herzustellen. Ein wichtiges Resultat dieser Experimente ist, dass auch mit dem MOD-Verfahren Korngrenzen hoher Qualität produziert werden können. Für die Herstellung von Bandsupraleitern ist dies eine Voraussetzung, um hohe J_c -Werte erreichen zu können. Dabei ist zu beachten, dass sich bei MOD- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filmen leicht Körner hoher Missorientierung an Korngrenzen bilden. Diese Inhomogenitäten müssen unbedingt vermieden werden, da sie zu einer starken J_c -Reduktion führen.

Um zu untersuchen, ob die Methode des selektiven Dotierens auch bei MOD-Korngrenzen eine Erhöhung der kritischen Stromdichte bewirkt, wurden bei Nexans mittels MOD SrTiO_3 -Bikristalle mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ beschichtet. Anschließend wurde die kritische Stromdichte der Korngrenzen in Augsburg induktiv gemessen, mittels PLD Ca-dotierte Deckschichten

aufgewachsen und J_c -Werte erneut bestimmt. Die kritischen Stromdichten der Korngrenzen konnten durch selektives Ca-Dotieren um Faktoren von 1,9–3,8 erhöht werden. Dabei wurde gefunden, dass mit dem Ca-Dotieren besonders große J_c -Erhöhungen bei Korngrenzen erreicht werden, die niedrige J_c -Ausgangswerte besitzen.

Übertragung der selektiven Dotierung auf MOD-Bandsupraleiter Nur falls es möglich ist, Ca-dotierte Filme mittels MOD herzustellen, kann das Verfahren der selektiven Ca-Dotierung optimal in den Nexans-Produktionsprozess eingegliedert werden. Um dies zu untersuchen, wurden von Nexans 30 % Ca-dotierte MOD-YBa₂Cu₃O_{7- δ} -Schichten auf Einkristallen hergestellt und in Augsburg untersucht. Erste Versuche scheiterten, da die dotierten Filme nach der Pyrolyse Risse aufwiesen. Dieses Problem konnte von Nexans gelöst werden, indem ein neues Herstellungsverfahren entwickelt wurde. Durch Optimierung der Herstellungsparameter konnte Nexans schließlich die kritische Stromdichte der Ca-dotierten Filme auf bis zu 8,0 MA/cm² steigern (4,2 K, in Augsburg induktiv gemessen). Es ist also auch mit der MOD-Technik möglich, Ca-dotierte YBa₂Cu₃O_{7- δ} -Filme guter Qualität herzustellen.

Um zu untersuchen, ob sich die auch die kritische Stromdichte metallorganisch deponierter Bandsupraleiter durch selektives Ca-Dotieren erhöhen lässt, wurden die J_c -Werte von Bandsupraleiterproben bestimmt, die Proben selektiv mit Ca dotiert und die J_c -Werte erneut gemessen. Durch selektives Ca-Dotieren der Probe mit dem höchsten J_c -Ausgangswert (0,98 MA/cm²) wurde die kritische Stromdichte um 18 %, auf 1,16 MA/cm² erhöht. An einer Schwachstelle der Probe, an der die kritische Stromdichte nur 0,62 MA/cm² betrug, wurde J_c sogar um 44%, auf 0,89 MA/cm² erhöht. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den Ergebnissen der selektiven Ca-Dotierung bikristalliner MOD-Korngrenzen, bei denen eine besonders große Erhöhung im Fall relativ niedriger J_c -Ausgangswerte beobachtet wurde. Die durchgeführten Experimente zeigen also, dass selektives Ca-Dotieren die kritische Stromdichte metallorganisch deponierter YBa₂Cu₃O_{7- δ} -Bänder, insbesondere an Schwachstellen, erhöhen kann.

8 Perspektiven der Bandsupraleiterentwicklung

Die Entwicklung eines wirtschaftlichen Herstellungsverfahrens für Bandsupraleiter ist von großer Bedeutung für den kommerziellen Erfolg der Hochtemperatursupraleiter. Welche Schlussfolgerungen für die Bandsupraleiterherstellung der Zukunft lassen sich aus den durchgeführten Untersuchungen ableiten? Diese Frage soll im folgenden Kapitel beleuchtet werden.

Mit modernen Texturierungsverfahren lassen sich Bandsupraleiter herstellen, deren kritische Stromdichten nicht mehr durch Korngrenzen limitiert sind [157]. Eine sehr gute Texturierung der Supraleiter verursacht jedoch hohe Kosten. Der endgültige Durchbruch auf dem zivilen Massenmarkt wird nur mit einer *kostengünstigen* Produktion von Bandsupraleitern gelingen.

Ein Ansatz für die Reduzierung der Herstellungskosten ist die Optimierung des Texturierungsaufwands. Das bislang vorhandene Wissen reichte für die Feststellung der genauen Anforderungen an die Kornausrichtung allerdings nicht aus. Die im Rahmen der vorliegenden Dissertation als Funktionen des Korngrenzenwinkels gemessenen J_c -Werte der verschiedenen Korngrenzentypen schließen diese Lücke, und können als experimentelle Basis für die Ausrichtung der Körner bei der Bandsupraleiterherstellung genutzt werden. Dadurch sollte sich der hohe technische Aufwand der Kornausrichtung, und damit auch die Produktionskosten der Bandsupraleiter, senken lassen. Dies sollte insbesondere deshalb möglich sein, da die überraschende Entdeckung gemacht wurde, dass out-of-plane-Korngrenzen im technisch relevanten Kleinwinkelbereich viel größere kritische Stromdichten besitzen, als bislang angenommen [216]. Der Unterschied der kritischen Stromdichten zwischen in-plane- und out-of-plane-Korngrenzen ist dabei in externen Magnetfeldern mit Flussdichten von 0,01–0,5 T (77 K) noch stärker ausgeprägt, als ohne externe Magnetfelder. Bei der Produktion von Bandsupraleitern ist demzufolge vor allem die in-plane-Ausrichtung der Körner wichtig, um hohe kritische Stromdichten zu erreichen, wohingegen die out-of-plane-Ausrichtung relaxiert werden kann.

Auch für die Grundlagenforschung sind die an Korngrenzen durchgeführten Untersuchungen von Bedeutung. Die gemessenen Werte der kritischen Stromdichten können z. B.

mit Resultaten theoretischer Modelle von Korngrenzen in Hochtemperatursupraleitern verglichen werden. Darüber hinaus stellen sie eine Datenbasis für die Modellierung der kritischen Stromdichten von Bandsupraleitern in Simulationsrechnungen dar. Interessant wäre auch, die Ursachen der in den STEM-Aufnahmen gefundenen strukturellen Unterschiede, wie z. B. die Unterbrechung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einheitszellenschichten bei den [001]-Kippkorngrenzen, anhand theoretischer Modellierung zu erforschen. Auf diese Weise könnten die Untersuchungen dafür benutzt werden, Modelle von Korngrenzen in Hochtemperatursupraleitern und Bandsupraleitern weiter zu entwickeln, und somit ein besseres Verständnis der Korngrenzeneffekte zu erreichen.

Wie schon vor Durchführung dieser Arbeit bekannt war, lässt sich die kritische Stromdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen, die mittels gepulster Laserablation gewachsen werden, durch Dotieren mit Calcium erhöhen. Dadurch lässt sich z. B. die kritische Stromdichte eines Bandsupraleiters gegebener Kornausrichtung erhöhen, oder die gleiche kritische Stromdichte mit einem geringeren Texturierungsaufwand erzielen. Das selektive Dotieren ist deshalb ein interessantes Verfahren, um die Herstellung der Bandsupraleiter zu optimieren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde nach neuen Dotanden gesucht, die zur Vergrößerung der kritischen Stromdichte von Korngrenzen eingesetzt werden können. Dabei wurde festgestellt, dass die Dotierkombination 30% Calcium + 5% Silber die kritische Stromdichte in Experimenten mit homogener Dotierung sogar mehr erhöht, als die reine Calcium-Dotierung. Ob diese Dotierkombination auch beim *selektiven* Dotieren von Korngrenzen in Bandsupraleitern besser als die reine Calcium-Dotierung wirkt, konnte nicht mehr im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Um das Potential der neuen Dotierkombination für die Bandsupraleiterproduktion der Zukunft abschätzen zu können, bedarf es also weiterer Experimente.

In der Industriekooperation mit Nexans wurden Beiträge zur Weiterentwicklung des Verfahrens der metallorganischen Deposition geleistet, das die kostengünstige Produktion von Bandsupraleitern ermöglichen könnte. Dabei wurden einige wichtige Fortschritte erzielt. Das vermutlich wichtigste Resultat der durchgeführten Untersuchungen besteht in der Erkenntnis, dass die selektive Calcium-Dotierung auch zur Erhöhung der kritischen Stromdichte metallorganisch deponierter Bandsupraleiter eingesetzt werden kann. Die Vergrößerung der kritischen Stromdichte bei hochwertigen Bandsupraleiterproben betrug dabei mindestens 18 % (Erhöhung auf $1,16 \text{ MA/cm}^2$, 77 K). An einer Schwachstelle des Bandes wurde die kritische Stromdichte sogar um 44 %, auf $0,89 \text{ MA/cm}^2$ vergrößert. Die selektive Calcium-Dotierung wirkt demnach besonders effektiv zur Erhöhung der kritischen Stromdichte von Schwachstellen, die bei der Skalierung des Herstellungsprozesses ein ernsthaftes Problem darstellen.

Bei der Integration des selektiven Calcium-Dotierens in den Produktionsprozess von Nexans wurden Fortschritte erzielt. Allerdings ist weitere Entwicklungsarbeit nötig, um dies

tatsächlich zu realisieren. Aufgrund der erzielten J_c -Erhöhungen, und des viel versprechenden Resultats in Bezug auf die Verbesserung der Eigenschaften von Schwachstellen, wird das selektive Dotieren durch metallorganisch deponierte Deckschichten von Nexans weiter entwickelt. Die Kombination aus selektiver Korngrenzendotierung und kontinuierlicher metallorganischer Beschichtung würde dabei weltweit eine Neuheit darstellen.

Wie könnte nun, basierend auf den neu gefundenen und den bereits länger bekannten Optimierungsmöglichkeiten, eine wirtschaftliche Bandsupraleiterproduktion der Zukunft aussehen?

- Zur Deposition der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten, und idealerweise auch der Pufferschichten, wird ein kostengünstiges Verfahren verwendet. Dafür bieten sich besonders Nicht-Vakuum-Verfahren, wie z. B. die metallorganische Deposition an. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen lassen einen derartigen Prozess als durchaus in naher Zukunft realisierbar erscheinen.
- Zur Erhöhung der kritischen Stromdichte der Bandsupraleiter, oder zur Reduzierung der Anforderungen an die Kornausrichtung, wird das selektive Dotieren eingesetzt. In einem mehrstufigen Prozess werden Multi-Lagen aus dotiertem und undotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ erzeugt. Dies ermöglicht zum einen die Herstellung dicker Schichten und zum anderen eine optimale Erhöhung der kritischen Stromdichte aufgrund der gleichmäßigen und vollständigen präferentiellen Dotierung der Korngrenzen [77, 138]. Als Dotierung kann entweder 30 % Calcium, oder eventuell eine Kombination aus Calcium und Silber eingesetzt werden. Dabei könnte es sogar gelingen, Dotierschichten herzustellen, die ähnlich wie CeO_2 -Zwischenschichten [156, 176], die Verringerung der kritischen Stromdichte mit zunehmender Dicke der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht abschwächen.
- Als Substrate werden RABiTS-Bänder mit optimierter Kornausrichtung verwendet. Die exakt an die Anforderung einer bestimmten kritischen Stromdichte angepasste in-plane- und out-of-plane-Ausrichtung der Körner vermeidet dabei unnötige Kosten bei der Herstellung der Bänder.
- Die RABiTS-Bänder erlauben zudem, z. B. durch die Erzeugung langer Körner, große effektive Korngrenzflächen mit hohen kritischen Stromdichten zu realisieren [77, 178, 182–186].
- Durch die Verwendung optimierter Depositionsbedingungen und optional auch durch das Einbringen zusätzlicher nanoskaliger Defekte (s. z. B. [56, 57, 59, 63]) werden starke Pinningzentren in den Filmen erzeugt.

Natürlich sind noch zahlreiche weitere Möglichkeiten zur Optimierung der Bandsupraleiter denkbar. So ist z. B. die Dotierkonzentration ein Parameter, der für die selektive Dotie-

rung mit Calcium oder Calcium/Silber noch optimiert werden kann. Mit Calcium und Calcium/Silber sind außerdem erst zwei Dotiermöglichkeiten gefunden, die die kritische Stromdichte von Korngrenzen erhöhen. Es könnte auch noch Dotierungen geben, die zu noch größeren J_c -Erhöhungen führen. Dabei sollten sich die dargestellten Möglichkeiten zur Optimierung von Bandsupraleitern relativ kurzfristig umsetzen lassen.

Mit dem heute verfügbaren Fachwissen ist somit die Produktion konkurrenzfähiger Bandsupraleiter in greifbare Nähe gerückt. Die vorliegende Dissertation konnte hierbei neue Möglichkeiten der Optimierung der Bandsupraleiterherstellung aufzeigen. Jetzt gilt es, dieses Wissen für die Realisierung effizienter Herstellungsverfahren zu nutzen, und damit den leistungsfähigen und komplexen Hochtemperatursupraleitern zum endgültigen wirtschaftlichen Durchbruch zu verhelfen.

A Ergänzende STEM-Aufnahmen

In Abschnitt 6.6 wurden bereits STEM-Aufnahmen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Korngrenzen gezeigt, die deutliche strukturelle Unterschiede zwischen den $[001]$ -Kippkorngrenzen und den $[010]$ -Kippkorngrenzen (Taltyp) erkennen ließen. In diesem Kapitel werden einige zusätzliche STEM-Querschnitte präsentiert, in denen die Mikrostruktur der verschiedenen Korngrenzentypen untersucht wurde. Zuvor soll noch kurz auf die Versetzungsstruktur der SrTiO_3 -Bikristallsubstrate mit $[010]$ -Kippkorngrenzen (Taltyp) näher eingegangen werden. Die Versetzungsstruktur der mittels STEM untersuchten 6° - $[010]$ -Kippkorngrenze (Abbildung 8.1) besteht aus regelmäßig angeordneten Stufenversetzungen mit $[010]$ -orientierten Versetzungskernen. Der gemessene mittlere Versetzungsabstand von $3,7 \pm 0,1$ nm ist konsistent mit dem theoretischen Wert von 3,7 nm, der mit Hilfe des Korngrenzenwinkels von 6° nach der Frank-Formel berechnet wurde. Damit stimmt die Struktur dieser Korngrenze sehr gut mit der erwarteten überein (vgl. Abschnitt 3.2).

In Abbildung 8.2 sind weitere STEM-Querschnitte der 6° - $[001]$ -Kippkorngrenze aus Abschnitt 6.6 gezeigt. Diese mit geringen Vergrößerungen aufgenommenen Bilder lassen starke Verwerfungen der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einheitszellenschichten an der Korngrenze erkennen. In dem mit geringer Vergrößerung aufgenommenen STEM-Querschnitt einer 6° - $[010]$ -Kippkorngrenze (Taltyp) (Abbildung 8.3) sind dagegen keine Hinweise auf Verwerfungen zu erkennen. Die Mikrostruktur der untersuchten 6° - $[010]$ -Kippkorngrenze (Dachtyp) ist der Mikrostruktur der 6° - $[010]$ -Kippkorngrenze (Taltyp) dabei, soweit auf den Bildern zu erkennen, sehr ähnlich. Auch in den STEM-Querschnitten einer 6° - $[100]$ -Drehkorngrenze sind keine Hinweise auf Verwerfungen zu erkennen (Abbildung 8.5), und viele $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einheitszellenschichten überqueren die Korngrenze ohne Unterbrechung. Diese Resultate stützen demnach die Vermutung, dass die 6° -out-of-plane-Korngrenzen eine im Vergleich zu den 6° -in-plane-Korngrenzen deutlich geringere Zahl an Defekten aufweisen.

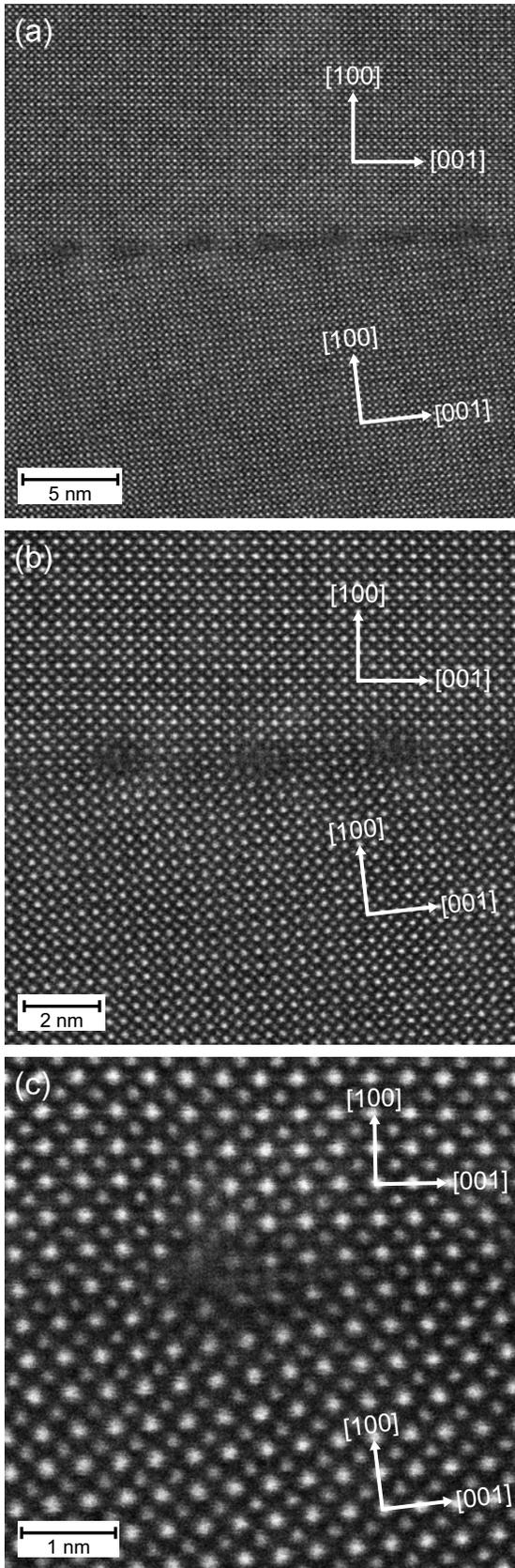


Abb. 8.1: HAADF STEM-Querschnitte der 6°-[010]-Kippkorngrenze (Taltyp) eines SrTiO₃-Bikristalls.

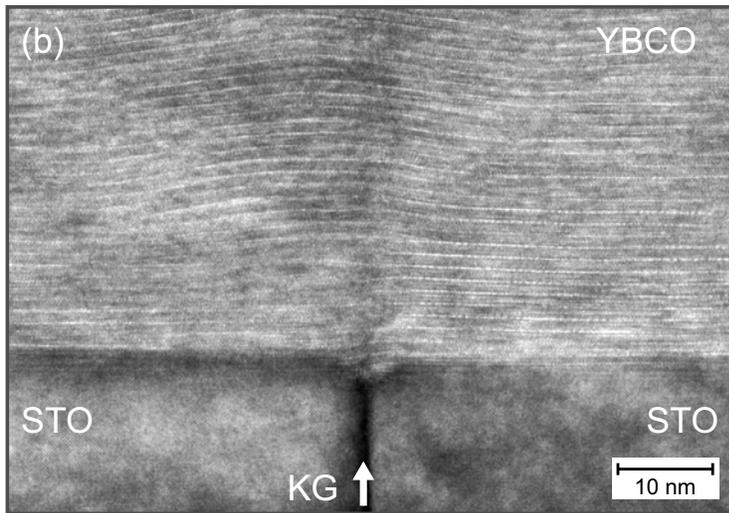
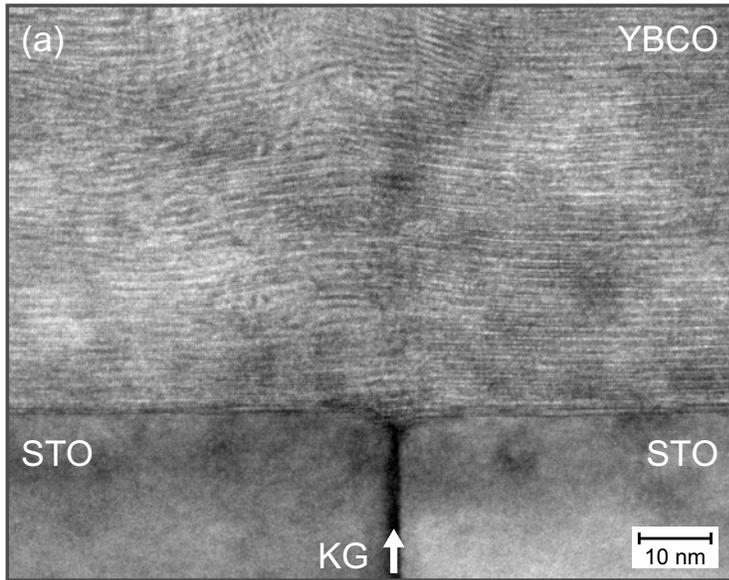


Abb. 8.2: HAADF STEM-Querschnitte einer 6° -[001]-Kippkorngrenze.

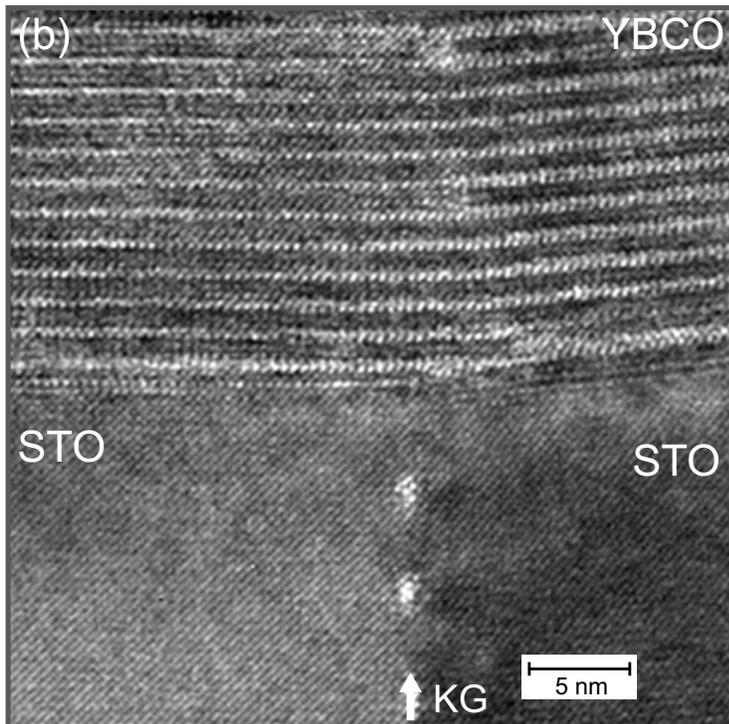
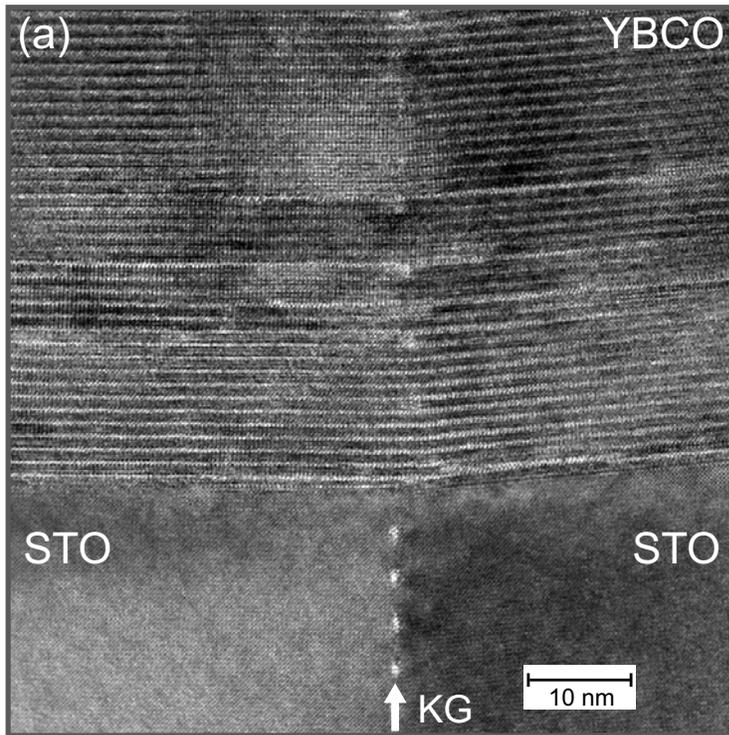


Abb. 8.3: HAADF STEM-Querschnitte einer 6° -[010]-Kippkorngrenze (Taltyp). Die Asymmetrie dieser Korngrenze ist mit $\approx 2^\circ$ größer als die der anderen untersuchten Korngrenzen.

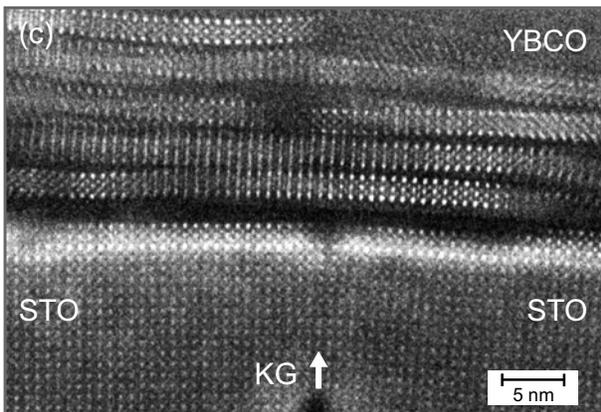
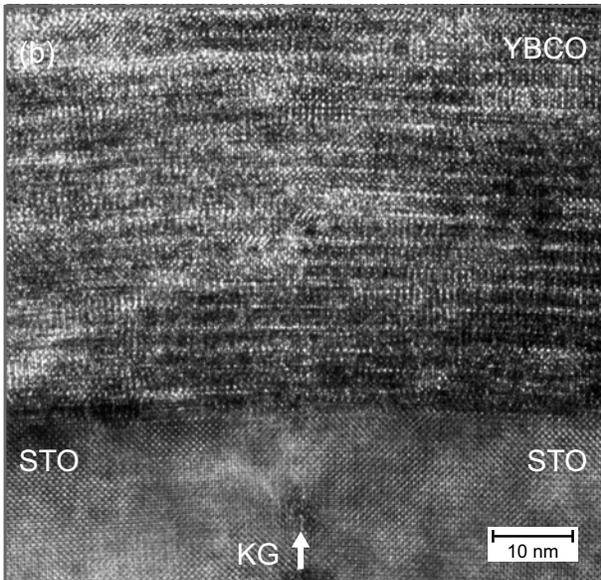
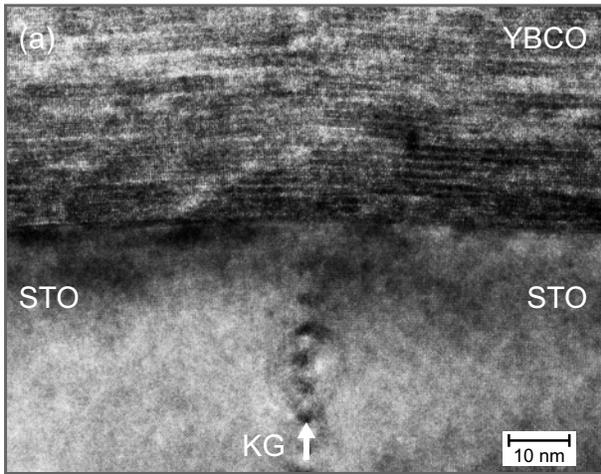


Abb. 8.4: HAADF STEM-Querschnitte einer 6° -[010]-Kippkorngrenze (Dachtyp).

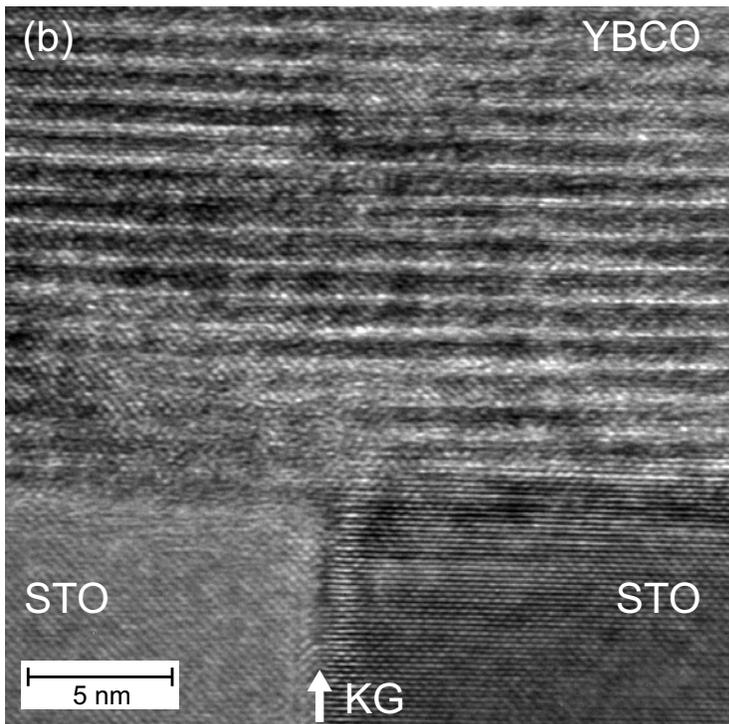
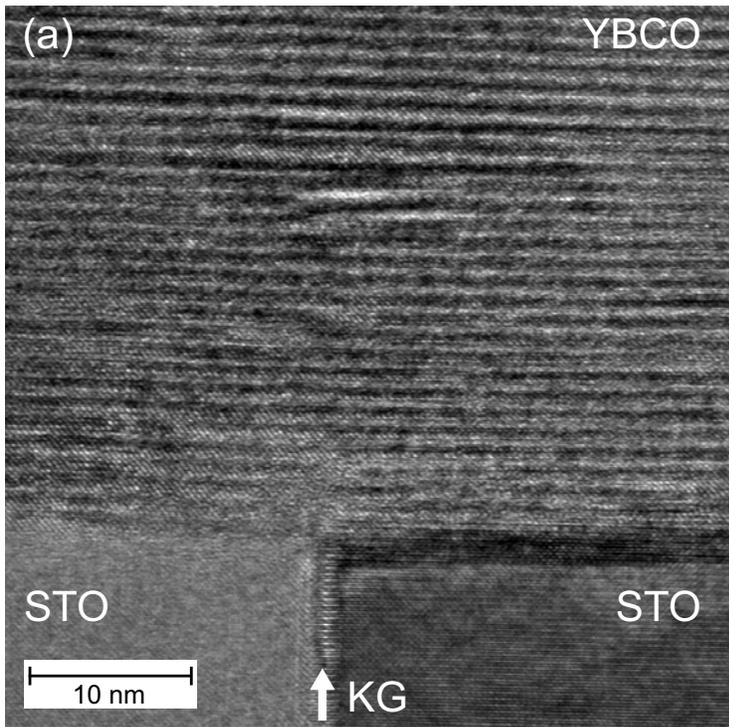


Abb. 8.5: HAADF STEM-Querschnitte einer 6°-[100]-Drehkorngrenze.

B Literaturvergleich der gemessenen kritischen Stromdichten

In diesem Kapitel sollen die gemessenen, in Abschnitt 6.3 präsentierten, $J_c(\theta)$ -Daten mit den in Abschnitt 3.4 gezeigten neueren Literaturdaten verglichen werden. Abbildung 8.6 zeigt dabei die $J_c(\theta)$ -Daten symmetrischer [001]-Kippkorngrenzen. Sowohl bei 77 K als auch bei 4,2 K besitzen die selbst hergestellten [001]-Kippkorngrenzen J_c -Werte, die mit hohen Werten aus der Literatur vergleichbar sind. Der gefundene Unterschied der kritischen Stromdichte zwischen [001]-Kippkorngrenzen und out-of-plane-Korngrenzen begründet sich demnach nicht durch besonders geringe J_c -Werte der hergestellten [001]-Kippkorngrenzen, sondern durch die sehr hohen kritischen Stromdichten der out-of-plane-Korngrenzen.

Auch die hergestellten out-of-plane-Korngrenzen weisen kritische Stromdichten auf, die vergleichbar oder etwas größer sind, als die nur für wenige Korngrenzenwinkel verfügbaren Literaturdaten von Götz [40] und Poppe *et al.* [107] (Abbildung 8.7). Die J_c -Werte der out-of-plane-Korngrenzen im Kleinwinkelbereich sind dabei deutlich größer, als dies aufgrund der bereits vorhandenen Daten zu vermuten gewesen wäre.

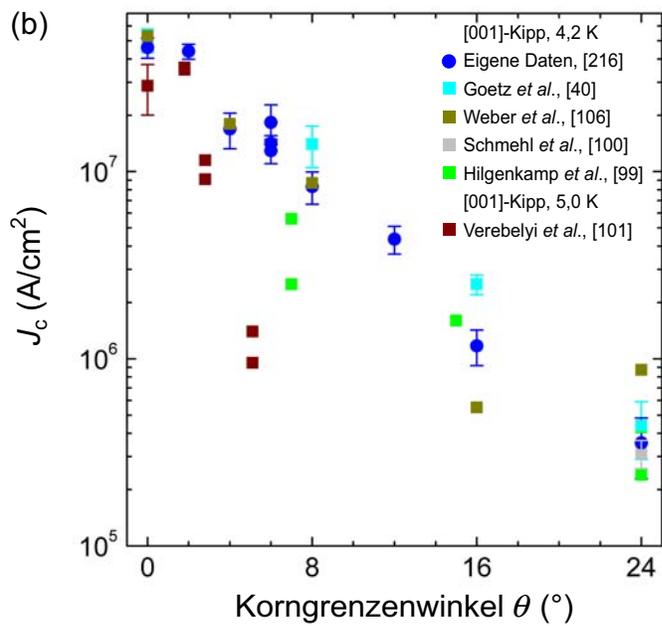
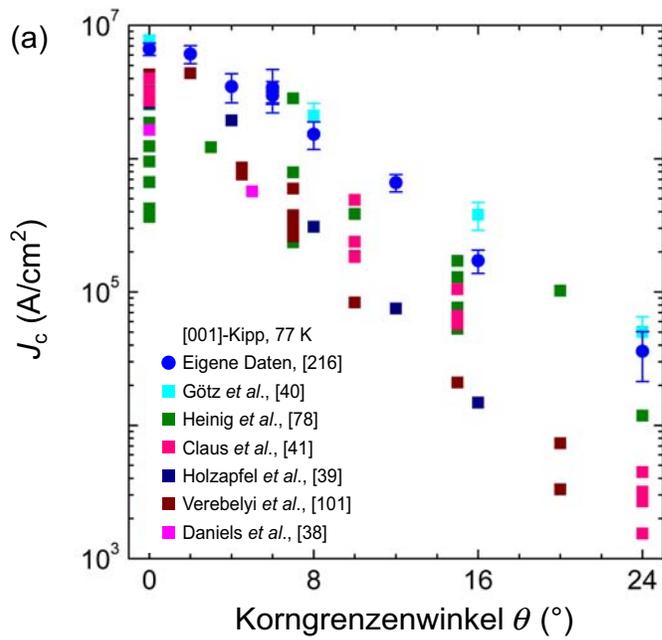


Abb. 8.6: Vergleich eigener Daten zur Abhängigkeit des kritischen Stromes J_c vom Korngrenzenwinkel θ bei [001]-Kippkorngrenzen mit Literaturdaten. Die Messungen wurden (a) bei 77 K und (b) bei 4,2 K durchgeführt.

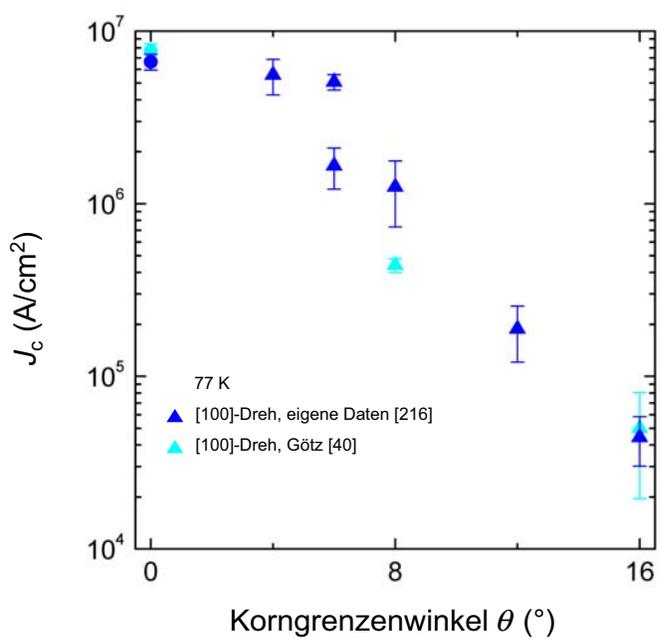
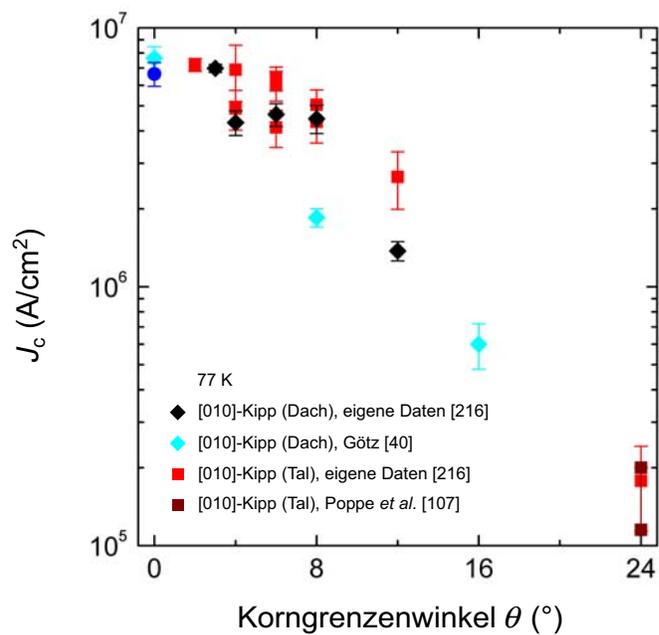


Abb. 8.7: Vergleich eigener Daten zur Abhängigkeit des kritischen Stromes J_c vom Korngrenzenwinkel θ bei (a) [010]-Kippkorngrenzen und (b) [100]-Drehkorngrenzen mit Literaturdaten (77 K).

Publikationsliste

Publikationen in Zeitschriften

1. R. Held, C. W. Schneider und J. Mannhart
Low-angle grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with high critical current densities
Phys. Rev. B **79**, 014515/1-7 (2009)
2. R. Held, J. Xu, A. Schmehl, C. W. Schneider, J. Mannhart und M. Beasley
Scaling superconductive memories
Science, Editors' Choice **314**, 729 (2006)
3. R. Held, J. Xu, A. Schmehl, C. W. Schneider, J. Mannhart und M. Beasley
Superconducting memory based on ferromagnetism
Appl. Phys. Lett. **89**, 163509/1-3 (2006)
4. R. Held
Realization of a new superconducting-ferromagnetic memory device
Diplomarbeit, Augsburg (Juli 2005)
5. D. G. Schlom, C. A. Billman, J. H. Haeni, J. Lettieri, P. H. Tan, R. R. M. Held,
S. Völkl und K. J. Hubbard
High- κ candidates for use as the gate dielectric in silicon MOSFETS
in: Thin films and heterostructures for oxide electronics, Ed. S.B. Ogale
(Springer, New York, 2005), pp. 31–78
6. C. W. Schneider, S. Hembacher, G. Hammerl, R. Held, A. Schmehl, A. Weber,
T. Kopp und J. Mannhart
Electronic transport through $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ grain boundary interfaces between
4.2 K and 300 K
Phys. Rev. Lett. **92**, 257003/1-4 (2004)

Konferenzbeiträge

Eigene

1. *High performance grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$*
R. Held, C. W. Schneider, J. Mannhart, L. F. Allard, K. L. More und A. Goyal
Workshop on Oxide Electronics 16, Tarragona (5.10.2009)
– Poster
2. *Very high critical current densities of low angle grain boundaries in YBCO*
R. Held, A. Goyal, K. More, L.F. Allard und J. Mannhart
6th THIOX Meeting, Sestri Levante (Italien) (11.4.2008)
– beigetragener Vortrag
3. *Coated conductors: specifications of grain alignment requirements*
R. Held, C. W. Schneider und J. Mannhart
ZIEHL-Workshop, Bonn (20.2.2008)
– Poster
4. *New concepts for superconducting memory elements*
R. Held, J. Xu, C. W. Schneider, J. Mannhart und M. Beasley
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin (8.3.2005)
– beigetragener Vortrag

Als Koautor

1. *Low angle grain boundaries in YBCO with very high critical current densities*
R. Held, C. W. Schneider, J. Mannhart, L. F. Allard, K. L. More und A. Goyal
MRS Spring Meeting 2009, San Francisco (USA) (16.4.2009)
– eingeladener Vortrag
2. *High- T_c SQUIDs with unconventional $I_c(H)$ -characteristics*
C. W. Schneider, G. Hammerl, R. Held, C. Laschinger, G. Logvenov, T. Kopp, J.
R. Kirtley, P. Hirschfeld, H. Raffy und J. Mannhart
5th PiShift Workshop, Ischia (Italien) (2.4.2005)
– beigetragener Vortrag

3. *Half $h/2e$ I_c -oscillations in high T_c SQUIDs*
 C. W. Schneider, G. Hammerl, R. Held, C. Laschinger, G. Logvenov, T. Kopp, J. R. Kirtley, P. Hirschfeld, H. Raffy und J. Mannhart
10th International Vortex State Studies Workshop, Mumbai (Indien) (9.1.2005)
 – beigetragener Vortrag

4. *Interference effects in π -junction devices*
 J. Mannhart, C. W. Schneider, G. Hammerl, R. Held, G. Logvenov, T. Kopp, J. R. Kirtley, P. Hirschfeld, H. Raffy und Z. Z. Li
The Joint Internat. Workshop on Nanostructured Superconductors: From Fundamentals to Applications, Bad Münstereifel (17.5.2004)
 – eingeladener Vortrag

5. *HTS SQUIDs based on the unconventional order-parameter symmetry*
 C. W. Schneider, G. Hammerl, R. Held, A. Schmehl und J. Mannhart
ESF Pi-Shift Workshop „Josephson Junctions: Basic Studies and Novel Applications“, Jena (16.6.2003)
 – beigetragener Vortrag

6. *Si-compatible gate oxides materials with $\kappa > 20$ and optical bandgap > 5 eV*
 D. G. Schlom, A. M. Balbashov, C. A. Billman, J. L. Freeouf, J. Haeni, R. R. M. Held, K. J. Hubbard, T. N. Jackson, J. Lettieri, F. Lichtenberg, S.-G. Lim, A. G. Petrosyan, P. H. Tan und S. Völk
IBM Materials Research Community Workshop, Yorktown Heights, NY (USA) (12.9.2000)
 – beigetragener Vortrag

Literaturverzeichnis

- [1] U.S.-Canada power system outage task force, «Final report on the August 14, 2003 blackout in the United States and Canada: Causes and recommendations» (2004).
<https://reports.energy.gov/BlackoutFinal-Web.pdf> (13.11.2009).
- [2] Electricity consumers resource council (ELCON), «The economic impacts of the August 2003 blackout» (2004).
<http://www.elcon.org/Documents/EconomicImpactsOfAugust2003Blackout.pdf> (13.11.2009).
- [3] Union for the co-ordination of transmission of electricity (UCTE), «Final report system disturbance on 4 November 2006» (2007).
http://entsoe.eu/_library/publications/ce/otherreports/Final-Report-20070130.pdf (13.11.2009).
- [4] Energy Information Administration, U.S. Department of Energy, «International energy outlook 2009» (2009).
<http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484%282009%29.pdf> (13.11.2009).
- [5] G. Klaus, M. Wilke, J. Fraunhofer, W. Nick und H.-W. Neumüller, «Design challenges and benefits of HTS synchronous machines», in: *Power engineering society general meeting, 2007*, 1–8, IEEE (2007).
- [6] G. Klaus, «Zukunft und Innovation der Energietechnik mit Hochtemperatur-Supraleitern – HTS Kraftwerksgeneratoren», Workshop *Zukunft und Innovation in der Energietechnik mit Hochtemperatur-Supraleitern (ZIEHL)*, Bonn (2008), nicht publiziert.
- [7] Deutsche Bundesstiftung Umwelt, «Herausragendes Beispiel für die Innovationskraft im Mittelstand» (2009).
http://www.dbu.de/123artikel29214_106.html (13.11.2009).
- [8] Industieverband Supraleitung, «Presseinformation» (2008).
<http://www.ivsupra.de/content/view/108/62/> (13.11.2009).

- [9] T. Hartikainen, J. Lehtonen und R. Mikkonen, «Reduction of greenhouse-gas emissions by utilization of superconductivity in electric-power generation», *Appl. Energy* **78**, 151–158 (2004).
- [10] J. R. Gavaler, «Superconductivity in Nb-Ge films above 22 K», *Appl. Phys. Lett.* **23**, 480–482 (1973).
- [11] J. G. Bednorz und K. A. Müller, «Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system», *Z. Phys. B* **64**, 189–193 (1986).
- [12] K. A. Müller, M. Takashige und J. G. Bednorz, «Flux trapping and superconductive glass state in $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}\text{:Ba}$ », *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1143–1146 (1987).
- [13] Nexans Pressemitteilung, «Hochtemperatur-Supraleiter-Projekt auf Long Island geht in die zweite Phase – Partner feiern die erfolgreiche Inbetriebnahme des weltweit ersten Supraleiterkabels auf Übertragungsspannungsebene» (2008).
http://www.nexans.de/eservice/Germany-de_DE/navigatepub_0_-16915/Pressemitteilung_Hochtemperatur_Supraleiter_Projek.html (13.11.2009).
- [14] American Superconductor Pressemitteilung, «World's first transmission voltage superconductor cable energized in LIPA's power grid» (2008).
<http://www.amsc.com/newsroom/documents/LIPA%20Energized%200408%20-%20Final.pdf> (13.11.2009).
- [15] H. Yumura, M. Watanabe, M. Ohya, Y. Ashibe, H. Ito, T. Masuda und K. Sato, «30 m YBCO cable for the Albany HTS cable project», *J. Phys.: Conf. Ser.* **97**, 012076/1–6 (2008).
- [16] Y. Shiohara, M. Yoshizumi, T. Izumi und Y. Yamada, «Basic research needs for superconductivity – report on the basic energy sciences workshop on superconductivity» (2006).
- [17] M. P. Oomen, «Anforderungen an HTS-Bandleiter aus Sicht der Systemhersteller», Workshop *Zukunft und Innovation in der Energietechnik mit Hochtemperatur-Supraleitern (ZIEHL)*, Bonn (2008), nicht publiziert.
- [18] H. K. Onnes, *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden* **120b** (1911).
 Wiederabdruck in: «Through measurement to knowledge: The selected papers of Heike Kamerlingh Onnes », K. Gavroglu und Y. Goudaroulis (Hrg.), Boston studies in the philosophy of science **124**, Kluwer Academic, Dordrecht (1991).
- [19] H. K. Onnes, *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden* **122b** (1911).
 Wiederabdruck in: «Through measurement to knowledge: The selected papers of

Heike Kamerlingh Onnes », K. Gavroglu und Y. Goudaroulis (Hrg.), Boston studies in the philosophy of science **124**, Kluwer Academic, Dordrecht (1991).

- [20] H. K. Onnes, «Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium», *Nobel Lecture* 306–336 (1913).
- [21] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer, «Theory of superconductivity», *Phys. Rev.* **108**, 1175–1204 (1957).
- [22] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y.Q. Wang und C. W. Chu, «Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure», *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908–910 (1987).
- [23] D. Larbalestier, A. Gurevich, D. M. Feldmann und A. Polyanskii, «High- T_c superconducting materials for electric power applications», *Nature* **414**, 368–377 (2001).
- [24] D. J. Scalapino, «The case for $d_{x^2-y^2}$ pairing in the cuprate superconductors», *Phys. Rep.* **250**, 329–365 (1995).
- [25] A. Abanov, A. V. Chubukov und J. Schmalian, «Quantum-critical theory of the spin-fermion model and its application to cuprates: Normal state analysis», *Adv. Phys.* **52**, 119–218 (2003).
- [26] M. Eschrig, «The effect of collective spin-1 excitations on electronic spectra in high- T_c superconductors», *Adv. Phys.* **55**, 47–183 (2006).
- [27] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp, A. E. White, K. Short, W. F. Peck und T. Kometani, «Superconductivity near 30 K without copper: the $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ perovskite», *Nature* **332**, 814–816 (1988).
- [28] A. G. Soldatov, S. N. Barilo, S. V. Shiryayev, V. M. Finskaya, S. N. Ustinovich, W. Reichardt, M. Braden und R. Szymaszak, «Crystal structure and possible superconductivity in $\text{BaBiO}_3\text{-KBiO}_3$ system outside the cubic phase», *Physica B: Cond. Mat.* **284–288**, 1059–1060 (2000).
- [29] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya und H. Hosono, «Iron-based layered superconductor: LaOFeP », *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012–10013 (2006).
- [30] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano und H. Hosono, «Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26\text{ K}$ », *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296–3297 (2008).

- [31] R. H. Liu, G. Wu, T. Wu, D. F. Fang, H. Chen, S. Y. Li, K. Liu, Y. L. Xie, X. F. Wang, R. L. Yang, L. Ding, C. He, D. L. Feng und X. H. Chen, «Anomalous transport properties and phase diagram of the FeAs-based $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ superconductors», *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087001/1–4 (2008).
- [32] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano und H. Hosono, «Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ », *Nature* **453**, 376–378 (2008).
- [33] S. Hübner, M. A. Hossain, A. Damascelli und G. A. Sawatzky, «Two gaps make a high-temperature superconductor?», *Rep. Prog. Phys.* **71**, 062501/1–9 (2008).
- [34] R. Liang, D. A. Bonn und W. N. Hardy, «Evaluation of CuO_2 plane hole doping in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ single crystals», *Appl. Phys. Lett.* **73**, 180505/1–4 (2006).
- [35] N. Doiron-Leyraud, C. Proust, D. LeBoeuf, J. Levallois, J. B. Bonnemaïson, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy und L. Taillefer, «Quantum oscillations and the Fermi surface in an underdoped high- T_c superconductor», *Nature* **447**, 565–568 (2007).
- [36] J. Mannhart, D. Anselmetti, J. G. Bednorz, A. Catana, Ch. Gerber, K. A. Müller und D. G. Schlom, «Correlation between and screw dislocation density in sputtered $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films», *Z. Phys. B - Cond. Mat.* **86**, 177–181 (1992).
- [37] D. T. Verebelyi, D. K. Christen, R. Feenstra, C. Cantoni, A. Goyal, D. F. Lee und M. Paranthaman, «Low angle grain boundary transport in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors», *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1755–1757 (2000).
- [38] G. A. Daniels, A. Gurevich und D. C. Larbalestier, «Improved strong magnetic field performance of low angle grain boundaries of calcium and oxygen overdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ », *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3251–3253 (2000).
- [39] B. Holzapfel, D. Verebelyi, C. Cantoni, M. Paranthaman, B. Sales, Ron Feenstra, D. Christen und D. P. Norton, «Low angle grain boundary transport properties of undoped and doped Y123 thin film bicrystals», *Physica C* **341-348**, 1431–1434 (2000).
- [40] B. Götz, *Untersuchung der Transporteigenschaften von Korngrenzen in Hochtemperatur-Supraleitern*, Dissertation, Universität Augsburg, Aachen (2000).
- [41] H. Claus, B. Ma, A. P. Paulikas, R. Nikolova, B. W. Veal, Q. X. Jia, U. Welp und K. E. Gray, «Critical current of grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bicrystal films as a function of oxygen concentration», *Phys. Rev. B* **76**, 014529/1–11 (2007).

- [42] S. Kuriki, K. I. Takahashi, Y. Kawaguchi, M. Matsuda und T. Otowa, «High critical current density YBCO films and fabrication of dc-SQUIDS», *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 1693–1697 (2002).
- [43] G. W. Crabtree, J. Z. Liu, A. Umezawa, W. K. Kwok, C. H. Sowers, S. K. Malik, B. W. Veal, D. J. Lam, M. B. Brodsky und J. W. Downey, «Large anisotropic critical magnetization currents in single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ », *Phys. Rev. B* **36**, 4021–4026 (1987).
- [44] V. F. Solovjov, V. M. Pan und H. C. Freyhardt, «Anisotropic flux dynamics in single-crystalline and melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ », *Phys. Rev. B* **50**, 13724–13734 (1994).
- [45] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin und V. M. Vinokur, «Vortices in high-temperature superconductors», *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1125–1388 (1994).
- [46] V. Svetchnikov, V. Pan, C. Traeholt und H. Zandbergen, «Formation of edge dislocations in thin epitaxial YBCO films», *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7**, 1396–1398 (1994).
- [47] Y. V. Fedotov, S. M. Ryabchenko, E. A. Pashitski, A. V. Semenov, V. I. Vakaryuk, V. M. Pan und V. S. Flis, «Magnetic-field and temperature dependence of the critical current in thin epitaxial films of the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ », *Low Temp. Phys.* **28**, 172–183 (2002).
- [48] V. M. Pan, E. A. Pashitskii, S. M. Ryabchenko, V. A. Komashko, A. V. Pan, S. X. Dou, A. V. Semenov, C. G. Tretiatchenko und Y. V. Fedotov, «Mechanisms of limitation and nature of field dependence of critical current in HTS epitaxial YBaCuO films», *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13**, 3714–3717 (2003).
- [49] V. Pan, Y. Cherpak, V. Komashko, S. Pozigun, C. Tretiatchenko, A. Semenov, E. Pashitskii und A. V. Pan, «Supercurrent transport in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ epitaxial thin films in a dc magnetic field», *Phys. Rev. B* **73**, 054508/1–11 (2006).
- [50] V. Pan, Y. Cherpak, V. Komashko, S. Pozigun, C. Tretiatchenko, A. Semenov, E. Pashitskii und A. V. Pan, «Measurements of the magnetic field and temperature dependences of the critical current in YBCO films and procedures for an appropriate theoretical model selection», *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 1–10 (2008).
- [51] B. Dam, J. M. Huijbregtse, F. C. Klaassen, R. C. F. van der Geest, G. Doornbos, J. H. Rector, A. M. Testa, S. Freisem, J. C. Martinezk, B. Stäuble-Pümpin und R. Griessen, «Origin of high critical currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting thin films», *Nature* **399**, 439–442 (1999).

- [52] B. Dam, J. M. Huijbregtse und J. H. Rector, «Strong pinning linear defects formed at the coherent growth transition of pulsed-laser-deposited $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films», *Phys. Rev. B* **65**, 064528/1–8 (2002).
- [53] J. M. Huijbregtse, B. Dam, R. C. F. van der Geest, F. C. Klaassen, R. Elberse, J. H. Rector und R. Griessen, «Natural strong pinning sites in laser-ablated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films», *Phys. Rev. B* **62**, 1338–1349 (2000).
- [54] J. M. Huijbregtse, F. C. Klaassen, A. Szepielow, J. H. Rector, B. Dam, R. Griessen, B. J. Kooi und J. Th. M. de Hosson, «Vortex pinning by natural defects in thin films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ », *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 395–404 (2002).
- [55] A. Catana, R. F. Broom, J. G. Bednorz, J. Mannhart und D. G. Schlom, «Identification of epitaxial Y_2O_3 inclusions in sputtered $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films: Impact on film growth», *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1016–1018 (1992).
- [56] T. Haugan, P. N. Barnes, R. Wheeler, F. Meisenkothen und M. Sumpston, «Addition of nanoparticle dispersions to enhance flux pinning of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor», *Nature* **430**, 867–870 (2004).
- [57] J. L. Macmanus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley und D. E. Peterson, «Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{BaZrO}_3$ », *Nature Materials* **3**, 439–443 (2004).
- [58] P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii und R. Kita, «Incorporation of double artificial pinning centers in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films», *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 1–7 (2008).
- [59] S. I. Kim, F. Kametani, Z. Chen, A. Gurevich und D. C. Larbalestier, «On the through-thickness critical current density of an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film containing a high density of insulating, vortex-pinning nanoprecipitates», *Appl. Phys. Lett.* **90**, 252502/1–3 (2007).
- [60] Y. X. Zhou, S. Ghalsasi, I. Rusakova und K. Salama, «Flux pinning in MOD YBCO films by chemical doping», *Supercond. Sci. Technol.* **20**, 147–154 (2007).
- [61] J. Wang, J. H. Kwon, J. Yoon, H. Wang, T. J. Haugan, F. J. Baca, N. A. Pierce und P. N. Barnes, «Flux pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film samples linked to stacking fault density», *Supercond. Sci. Technol.* **92**, 082507/1–3 (2008).
- [62] H. Yamada, H. Yamasaki, K. Develos-Bagarinao, Y. Nakagawa, Y. Mawatari, J. C. Nie, H. Obara und S. Kosaka, «Flux pinning centres correlated along the c -axis in PLD-YBCO films», *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 58–64 (2004).

- [63] B. Maiorov, S. A. Baily, H. Zhou, O. Ugurlu, J. A. Kennison, P. C. Dowden, T. G. Holesinger, S. R. Foltyn und L. Civale, «Synergetic combination of different types of defect to optimize pinning landscape using BaZrO₃-doped YBa₂Cu₃O₇», *Nature Materials* **8**, 398–404 (2009).
- [64] J. A. Xia, N. J. Long, N. M. Strickland, P. Hoefakker, E. F. Talantsev, X. Li, W. Zhang, T. Kodenkandath, Y. Huang und M. W. Rupich, «TEM observation of the microstructure of metal-organic deposited YBa₂Cu₃O_{7- δ} with Dy additions», *Supercond. Sci. Technol.* **20**, 880–885 (2007).
- [65] I. Giaever, «Energy gap in superconductor measured by electron tunneling», *Phys. Rev. Lett.* **5**, 147–148 (1960).
- [66] I. Giaever, «Electron tunneling between two superconductors», *Phys. Rev. Lett.* **5**, 464–466 (1960).
- [67] B. D. Josephson, «Possible new effects in superconductive tunneling», *Phys. Lett.* **1**, 251–253 (1962).
- [68] P. W. Anderson und J. M. Rowell, «Probable observation of the Josephson superconducting tunnelling effect», *Phys. Rev. Lett.* **10**, 230–232 (1963).
- [69] B. D. Josephson, «Supercurrents through barriers», *Adv. Phys.* **14**, 419–451 (1965).
- [70] W. Buckel und R. Kleiner, «*Supraleitung – Grundlagen und Anwendungen*», Wiley-Vch, Berlin, 6 Ed. (2004).
- [71] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart und F. K. LeGoues, «Grain boundaries and impurities in CdTe/CdS solar cells», *Thin Solid Films* **403-404**, 396–404 (2002).
- [72] H. Hilgenkamp und J. Mannhart, «Grain boundaries in high- T_c superconductors», *Rev. Mod. Phys.* **74**, 485–549 (2002).
- [73] M. Kim, G. Duscher, N. D. Browning, K. Sohlberg, S. T. Pantelides und S. J. Pennycook, «Nonstoichiometry and the electrical activity of grain boundaries in SrTiO₃», *Phys. Rev. Lett.* **18**, 4056–4059 (2001).
- [74] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer, Berlin (2007).
- [75] F. C. Frank, in: *Conference on plastic deformations of crystalline solids*, 150, Mellon Institute, Pittsburgh (1950).
- [76] S. Thiel, C. W. Schneider, L. Fitting Kourkoutis, D. A. Muller, N. Reyren, A. D. Caviglia, S. Gariglio, J. M. Triscone und J. Mannhart, «Electron scattering at dislocations in LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces», *Phys. Rev. Lett.* **102**, 046809/1–4 (2009).

- [77] G. Hammerl, *Neue Verfahren zur Optimierung von Bandsupraleitern*, Dissertation, Universität Augsburg (2004).
- [78] N. F. Heinig, R. D. Redwing, J. E. Nordman und D. C. Larbalestier, «Strong to weak coupling transition in low misorientation angle thin film $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bicrystals», *Phys. Rev. B* **60**, 1409–1416 (1999).
- [79] R. D. Redwing, B. M. Hinaus, M. S. Rzchowski, N. F. Heinig, B. A. Davidson und J. E. Nordman, «Observation of strong to Josephson-coupled crossover in 10° $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bicrystal junctions», *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3171–3173 (1999).
- [80] C. C. Ahn (Hrsg.), «*Transmission electron energy loss spectrometry in materials science and the EELS ATLAS*», Wiley-Vch, Berlin, 2. Ed. (2004).
- [81] R. F. Klie und N. D. Browning, «Atomic scale characterization of oxygen vacancy segregation at SrTiO_3 grain boundaries», *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3737–3739 (2000).
- [82] Z. Zhang, W. Sigle, F. Phillipp und M. Rühle, «Direct atom-resolved imaging of oxides and their grain boundaries», *Appl. Phys. Lett.* **302**, 846–849 (2003).
- [83] J. Mannhart, und D. A. Muller, «Catching dopants in action», *Nature Materials* **4**, 431–432 (2005).
- [84] X. Song, G. D. Daniels, M. Feldmann, A. Gurevich und D. Larbalestier, «Electromagnetic, atomic structure and chemistry changes induced by Ca-doping of low-angle $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ grain boundaries», *Nature Materials* **4**, 470–475 (2005).
- [85] M. V. Liatti, U. Poppe und Y. Y. Divin, «Low-frequency voltage noise and electrical transport in [100]-tilt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ grain-boundary junctions», *Appl. Phys. Lett.* **88**, 152504/1–3 (2006).
- [86] Y. Y. Divin, U. Poppe, C. L. Jia, P. M. Shadrin und K. Urban, «Structural and electrical properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [100]-tilt grain boundary Josephson junctions with large $I_c R_n$ -products on SrTiO_3 bicrystals», *Physica C* **115**, 372–376 (2002).
- [87] Z. Zhang, W. Sigle und W. Kurtz, «HRTEM and EELS study of screw dislocation cores in SrTiO_3 », *Phys. Rev. B* **69**, 144103/1–7 (2004).
- [88] L. Fitting, S. Thiel, A. Schmehl, J. Mannhart und D. A. Muller, «Subtleties in ADF imaging and spatially resolved EELS: A case study of low-angle twist boundaries in SrTiO_3 », *Ultramicroscopy* **106**, 1053–1061 (2006).
- [89] P. Chaudhari, J. Mannhart, D. Dimos, C. C. Tsuei, J. Chi, M. M. Oprysko und M. Scheuermann, «Direct measurement of the superconducting properties of single grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ », *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1653–1656 (1988).

- [90] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart und F. K. LeGoues, «Orientation dependence of grain-boundary critical currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bicrystals», *Phys. Rev. Lett.* **61**, 219–222 (1988).
- [91] J. Mannhart, P. Chaudhari, D. Dimos, C. C. Tsuei und T. R. McGuire, «Critical currents in [001] grains and across their tilt boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films», *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2476–2479 (1988).
- [92] D. Dimos, P. Chaudhari und J. Mannhart, «Superconducting transport properties of grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bicrystals», *Phys. Rev. B* **41**, 4038–4049 (1990).
- [93] Furuuchi Chemical Corporation, Fine Trading Division, Tokyo, Japan.
<http://www.furuuchi.co.jp/eng/main.htm> (27.07.2009).
- [94] J. Mannhart, R. Gross, K. Hipler, R. P. Huebener, C. C. Tsuei, D. Dimos und P. Chaudhari, «Spatially resolved observation of supercurrents across grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films», *Science* **245**, 839–841 (1989).
- [95] A. A. Polyanskii, A. Gurevich, A. E. Pashitski, N. F. Heinig, R. D. Redwing, J. E. Nordman und D. C. Larbalestier, «Magneto-optical study of flux penetration and critical current densities in [001] tilt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin-film bicrystals», *Phys. Rev. B* **53**, 8687–8697 (1996).
- [96] Z. G. Ivanov, P.-Å. Nilsson, D. Winkler, J. A. Alarco, T. Claeson, E. A. Stepantsov und A. Ya. Tzalenchuk, «Weak links and dc SQUIDS on artificial nonsymmetric grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ », *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3030–3032 (1991).
- [97] S. E. Russek, D. K. Lathrop, B. H. Moeckly, R. A. Buhrmann, D. H. Shin und J. Silcox, «Scaling behavior of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin-film weak links», *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1155–1157 (1990).
- [98] R. Gross, P. Chaudhari, M. Kawasaki und A. Gupta, «Scaling behavior in electrical transport across grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors», *Phys. Rev. B* **42**, 10735–10737 (1990).
- [99] H. Hilgenkamp und J. Mannhart, «Superconducting and normal-state properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -bicrystal grain boundary junctions in thin films», *Appl. Phys. Lett.* **73**, 265–267 (1998).
- [100] A. Schmehl, B. Götz, R. R. Schulz, C. W. Schneider, H. Bielefeldt, H. Hilgenkamp und J. Mannhart, «Doping-induced enhancement of the critical currents of grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ », *Europhys. Lett.* **47**, 110–115 (1999).

- [101] D. T. Verebelyi, C. Cantoni, J. D. Budai und D. K. Christen, «Critical current density of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ low-angle grain boundaries in self-field», *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2031–2033 (2001).
- [102] H. Hilgenkamp, J. Mannhart und B. Mayer, «Implications of $d_{x^2-y^2}$ symmetry and faceting for the transport properties of grain boundaries in high- T_c superconductors», *Phys. Rev. B* **53**, 14586–14593 (1996).
- [103] H. Hilgenkamp und J. Mannhart, «Band-bending and d -wave symmetry at interfaces in high- T_c superconductors», Twente-HTS Workshop on Superconducting Electronics, Enschede, Niederlande (1998).
- [104] A. M. Klushin, C. Weber, M. Darula, H. Kohlstedt, R. Semerad und W. Prusseit, in: H. Koch und S. Knappe, Hrsg., *Extended abstracts of 6th Int. Superconductive Electronics Conference (ISEC'97)*, 159–161, Physikalische Technische Bundesanstalt, Berlin (1997).
- [105] Z. G. Ivanov, P. Å Nilsson, D. Winkler, J. A. Alarco, G. Brorsson, T. Claeson, E. A. Stepantsov und A. Ya Tzalenchuk, «Properties of artificial grain boundary weak links grown on Y-ZrO₂ bicrystals», *Supercond. Sci. Technol.* **4**, 439–441 (1991).
- [106] A. Weber, C. W. Schneider, S. Hembacher, Ch. Schiller, S. Thiel und J. Mannhart, «Transport properties of low angle grain boundaries in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films at high magnetic fields», *Appl. Phys. Lett.* **88**, 132510/1–3 (2006).
- [107] U. Poppe, Y. Y. Divin, M. I. Faley, J. S. Wu, C. L. Jia, P. Shadrin und K. Urban, «Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films deposited on substrates and bicrystals with vicinal offset and realization of high $I_c R_n$ junctions», *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 3768–3771 (2001).
- [108] D. T. Verebelyi, C. Prouteau, R. Feenstra und D. K. Christen, «Critical current of YBCO grain boundaries in large magnetic fields», *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 2655–2658 (1999).
- [109] T. Horide, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, A. Ichinose und S. Horii, «Combined effect of a single grain boundary and artificial pinning centers on the critical current density in a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film», *Appl. Phys. Lett.* **89**, 172505/1–3 (2006).
- [110] T. Horide, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, A. Ichinose und S. Horii, «The limitation mechanism of J_c - θ characteristics in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin film with a single low angle grain boundary», *Physica C* **463-465**, 678–681 (2007).

- [111] T. Horide, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida und S. Horii, «Magnetic-field-induced crossover from flux-flow to Josephson-junction behavior in a highly transparent weak link», *Phys. Rev. B* **75**, 020504/1–4 (2007).
- [112] T. Horide, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, A. Ichinose und S. Horii, «Tilt angle dependences of vortex structure and critical current density at low-angle grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films», *Phys. Rev. B* **77**, 132502/1–4 (2008).
- [113] M. J. Hogg, F. Kahlmann, E. J. Tarte, Z. H. Barber und J. E. Evetts, «Vortex channeling and the voltage-current characteristics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ low-angle grain boundaries», *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1433–1435 (2001).
- [114] J. R. Thompson, H. J. Kim, C. Cantoni, D. K. Christen, R. Feenstra und D. T. Verebelyi, «Self-organized current transport through low-angle grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films studied magnetometrically», *Phys. Rev. B* **69**, 104509/1–8 (2004).
- [115] V. K. Vlasko-Vlasov, H. Claus, U. Welp, K. E. Gray, B. Ma und U. Balachandran, «Improving the ratio of the grain-boundary and bulk critical currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ film», *Appl. Phys. Lett.* **84**, 242–244 (2004).
- [116] A. A. Gapud, D. K. Christen, R. Feenstra, F. A. List und A. Khan, «On narrowing coated conductor film: The emergence of granularity-induced field hysteresis of transport critical current», *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 1–6 (2008).
- [117] J. H. Durrell, M. J. Hogg, F. Kahlmann, Z. H. Barber, M. G. Blamire und J. E. Evetts, «Critical current of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ low-angle grain boundaries», *Phys. Rev. Lett.* **90**, 247006/1–4 (2003).
- [118] J. H. Durrell und N. A. Rutter, «Importance of low-angle grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors», *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 013001/1–18 (2009).
- [119] A. Díaz, L. Mechin, P. Berghuis und J. E. Evetts, «Evidence for vortex pinning by dislocations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ low-angle grain boundaries», *Supercond. Sci. Technol.* **80**, 3855–3858 (1998).
- [120] B. Roas, L. Schultz und G. Saemann-Ischenko, «Anisotropy of the critical current density in epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ films», *Phys. Rev. Lett.* **64**, 479–482 (1990).
- [121] R. Fehrenbacher, V. B. Geshkenbein und G. Blatter, «Pinning phenomena and critical currents in disordered long Josephson junctions», *Phys. Rev. B* **45**, 5450–5467 (1992).

- [122] A. Gurevich, «Nonlocal Josephson electrodynamics and pinning in superconductors», *Phys. Rev. B* **46**, 3187–3190 (1992). Siehe auch Erratum: *Phys. Rev. B* **46**, 14329/1 (1992).
- [123] A. Gurevich, «Nonlinear viscous motion of vortices in Josephson contacts», *Phys. Rev. B* **48**, 12857–12865 (1993).
- [124] A. Gurevich und L. D. Cooley, «Anisotropic flux pinning in a network of planar defects», *Phys. Rev. B* **50**, 13563–13567 (1994).
- [125] A. Gurevich, «Nonlinear dynamics of vortices in high- J_c Josephson contacts», *Physica C* **243**, 191–196 (1995).
- [126] K. E. Gray, M. B. Field und D. J. Miller, «Explanation of low critical currents in flat, bulk versus meandering, thin-film [001] tilt bicrystal grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ », *Phys. Rev. B* **58**, 9543–9548 (1998).
- [127] D. Kim, P. Berghuis, M. B. Field, D. J. Miller und K. E. Gray, «Evidence for pinning of grain-boundary vortices by Abrikosov vortices in the grains of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ », *Phys. Rev. B* **62**, 12505–12508 (2000).
- [128] J. Mannhart und H. Hilgenkamp, «Possible influence of band bending on the normal state properties of grain boundaries in high- T_c superconductors», *Mat. Sci. Eng.* **B56**, 77–85 (1998).
- [129] H. Hilgenkamp, C. W. Schneider, B. Goetz, R. R. Schulz, A. Schmehl, H. Bielefeldt und J. Mannhart, «Grain boundary critical currents – an new perspective», *Supercond. Sci. Technol.* **12**, 1043–1045 (1999).
- [130] B. K. Nikolić, J. K. Freericks und P. Miller, «Equilibrium properties of double-screened dipole-barrier *SINIS* Josephson junctions», *Phys. Rev. B* **65**, 064529/1–11 (2002).
- [131] R. F. Klie, M. Beleggia und Y. Zhu, «Atomic-scale model of the grain boundary potential in perovskite oxides», *Phys. Rev. B* **68**, 214101/1–10 (2003).
- [132] U. Schwingenschlögl und C. Schuster, «Charge redistribution at $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -metal interfaces», *Appl. Phys. Lett.* **90**, 192502/1–3 (2007).
- [133] U. Schwingenschlögl und C. Schuster, «Quantitative calculations of charge-carrier densities in the depletion layers at $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ interfaces», *Phys. Rev. B* **79**, 092505/1–4 (2009).

- [134] M. A. Schofield, M. Beleggia, Y. Zhu, K. Guth und C. Jooss, «Direct evidence for negative grain boundary potential in Ca-doped and undoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ », *Phys. Rev. Lett.* **92**, 195502/1–4 (2004).
- [135] R. F. Klie, J. P. Buban, M. Varela, A. Franceschetti, C. Jooss, Y. Zhu, N. D. Browning, S. T. Pantelides und S. J. Pennycook, «Enhanced current transport at grain boundaries in high- T_c superconductors», *Nature* **435**, 475–478 (2005).
- [136] C. W. Schneider, R. R. Schulz, B. Götz, A. Schmehl, H. Bielefeldt, H. Hilgenkamp und J. Mannhart, «Tailoring of high- T_c Josephson junctions by doping their electrodes», *Appl. Phys. Lett.* **75**, 850–852 (1999).
- [137] L. Shlyk, G. Krabbes, G. Fuchs und K. Nenkov, «Melt-processed YBCO doped with Ca and Cd: Comparison of superconducting properties», *Physica C* **383**, 175–182 (2002).
- [138] G. Hammerl, A. Schmehl, R. R. Schulz, B. Götz, H. Bielefeldt, C. W. Schneider, H. Hilgenkamp und J. Mannhart, «Enhanced supercurrent density in polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ at 77 K from calcium doping of grain boundaries», *Nature* **407**, 162–164 (2000).
- [139] K. Guth, H. U. Krebs, H. C. Freyhardt und Ch. Jooss, «Modification of transport properties in low-angle grain boundaries via calcium doping of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_\delta$ thin films», *Phys. Rev. B* **64**, 140508R/1–4 (2001).
- [140] X. Yao, D. X. Huang, K. Nomura, Y. Nakamura, T. Izumi und Y. Shiohara, «Superconducting properties of Ca-doped YBCO thick film by liquid phase epitaxy», *Physica C* **378-381**, 107–111 (2002).
- [141] M.-P. Delamare, K. R. Schoppl, J. D. Pedarnig und Dieter Bäuerle, «Influence of $(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ top layer on the transport properties of a -axis oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films», *Physica C* **372-376**, 638–641 (2002).
- [142] A. Berenov, C. Farvacque, X. Qi, J. L. MacManus-Driscoll, D. MacPhail und S. Foltyn, «Ca doping of YBCO grain boundaries», *Physica C* **372-376**, 1059–1062 (2002).
- [143] G. Hammerl, H. Bielefeldt, B. Goetz, A. Schmehl, C. W. Schneider, R. R. Schulz, H. Hilgenkamp und J. Mannhart, «Doping-induced enhancement of grain boundary critical currents», *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 2830–2837 (2001).
- [144] P. W. Anderson und J. M. Rowell, «High T_c superconductors-composite wire fabrication», *Appl. Phys. Lett.* **51**, 203–204 (1987).

- [145] O. Kohno, Y. Ikeno, N. Sadakata, S. Aoki, M. Sugimoto und M. Nakagawa, «Critical current density of Y-Ba-Cu oxide wires», *Jap. J. Appl. Phys.* **26**, 1653–1656 (1987).
- [146] K. Heine, J. Tenbrink und M. Thöner, «High-field critical current densities in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}/\text{Ag}$ wires», *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2441–2443 (1989).
- [147] H. Kumakura, A. Matsumoto, T. Nakane und H. Kitaguchi, «Fabrication and properties of powder-in-tube-processed MgB_2 tape conductors», *Physica C* **456**, 196–202 (2007).
- [148] B. A. Glowacki, M. Majoros, M. Eisterer, S. Toenies, H. W. Weber, M. Fukutomi, K. Komori und K. Togano, « MgB_2 superconductors for applications», *Physica C* **387**, 153–161 (2003).
- [149] S. Fleshler, D. Buczek, B. Carter, P. Cedrone, K. DeMoranville, J. Gannon, J. Inch, X. Li, J. Lynch, A. Otto, E. Podtburg, D. Roy, M. Rupich, S. Sathyamurthy, J. Schreiber, C. Thieme, E. Thompson, D. Tucker, K. Nagashima und M. Ogata, «Scale-up of 2G wire manufacturing at American Superconductor Corporation», *Physica C* **469**, 1316–1321 (2009).
- [150] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno und Y. Ikeno, «In-plane aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films deposited on polycrystalline metallic substrates», *Appl. Phys. Lett.* **60**, 769–771 (1992).
- [151] X. D. Wu, S. R. Foltyn, P. N. Arendt, W. R. Blumenthal, I. H. Campbell, J. D. Cotton, J. Y. Coulter, W. L. Hults, M. P. Maley, H. F. Safar und J. L. Smith, «Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thick films on flexible buffered metallic substrates», *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2397–2399 (1995).
- [152] A. Goyal, *Second generation HTS conductors*, Kluwer, Dordrecht (2005).
- [153] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales und F. A. List, «Epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ on biaxially textured nickel (001): An approach to superconducting tapes with high critical current density», *Science* **274**, 755–757 (1996).
- [154] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hartfield und V. K. Sikka, «High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thick films on biaxially textured metals», *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1795–1797 (1996).

- [155] A. Goyal, M. P. Paranthaman und U. Schoop, «The RABiTS approach: Using rolling-assisted biaxially textured substrates for high-performance YBCO superconductors», *MRS Bull.* **29**, 552–561 (2004).
- [156] S. R. Foltyn, L. Civale, J. L. MacManus-Driscoll, Q. X. Jia, B. Maiorov, H. Wang und M. Maley, «Materials science challenges for high-temperature superconducting wire», *Nature Materials* **6**, 631–642 (2007).
- [157] V. Matias, B. J. Gibbons und D. M. Feldmann, «Coated conductors textured by ion-beam assisted deposition», *Physica C* **460-462**, 312–315 (2007).
- [158] W. Prusseit, C. Hoffmann, R. Nemetschek, G. Sigl, J. Handke, A. Lümke mann und H. Kinder, «Reel to reel coated conductor fabrication by evaporation», *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **16**, 996–998 (2006).
- [159] W. Prusseit, R. Nemetschek, C. Hoffmann, G. Sigl, A. Lümke mann und H. Kinder, «ISD process development for coated conductors», *Physica C* **426-431**, 866–871 (2005).
- [160] U. Balachandran, B. Ma, M. Li, B. L. Fisher, R. E. Koritala, D. J. Miller und S. E. Dorris, «Development of coated conductors by inclined substrate deposition», *Physica C* **392-396**, 806–814 (2003).
- [161] R. Hühne, C. Beyer, B. Holzapfel, C. G. Oertel, L. Schultz und W. Skrotzki, «Growth of biaxial textured MgO-layers by ion-beam assisted pulsed laser deposition», *Cryst. Res. Technol.* **35**, 419–425 (2000).
- [162] X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, M. Coll, A. Cavallaro, N. Romà, J. Gázquez, J. C. González, O. Casta no, J. Gutiérrez, A. Palau, K. Zalazhova, S. Morlens, A. Hassini, M. Gibert, S. Ricart, J. M. Moretó, S. Pi nol, D. Isfort und J. Bock, «Progress towards all-chemical superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -coated conductors», *Supercond. Sci. Technol.* **19**, S13–S26 (2006).
- [163] X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, S. Pi nol, N. Mestres, O. Casta no, M. Coll, A. Cavallaro, A. Palau, J. Gázquez, J. C. González, J. Gutiérrez, N. Romà, S. Ricart, J. M. Moretó, M. D. Rossell und G. van Tendeloo, «Chemical solution deposition: A path towards low cost coated conductors», *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 1055–1064 (2004).
- [164] M. S. Bhuiyan, M. Paranthaman und K. Salama, «Solution-derived textured oxide thin films – a review», *Supercond. Sci. Technol.* **19**, R1–R21 (2006).
- [165] A. Sheth und K. Trembath, «Economic evaluation of sol–gel based film coating scheme for HTS materials», *Supercond. Sci. Technol.* **16**, 322–328 (2003).

- [166] A. P. Malozemoff, S. Annavarapu, L. Fritzemeier, Q. Li, V. Prunier, M. Rupich, C. Thieme, W. Zhang, A. Goyal, M. Paranthaman und D. F. Lee, «Low-cost YBCO coated conductor technology», *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 473–476 (2000).
- [167] T. G. Holesinger, L. Civale, B. Maiorov, D. M. Feldmann, J. Y. Coulter, D. J. Miller, V. A. Maroni, Z. Chen, D. C. Larbalestier, R. Feenstra, X. Li, Y. Huang, T. Kodenkandath, W. Zhang, M. W. Rupich und A. P. Malozemoff, «Progress in nanoengineered microstructures for tunable high-current, high-temperature superconducting wires», *J. Am. Ceram. Soc.* **20**, 391–407 (2008).
- [168] R. W. Schwartz und T. Schneller, «Chemical solution deposition of electronic oxide films», *C. R. Chimie* **7**, 433–461 (2004).
- [169] I. Van Driessche, G. Penneman, E. Bruneel und S. Hoste, «Nonvacuum-based deposition techniques for superconducting ceramic coatings», *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 2101–2109 (2002).
- [170] R. W. Schwartz, «Chemical solution deposition of perovskite thin films», *Chem. Mater.* **9**, 2325–2340 (1997).
- [171] M. P. Paranthaman, T. G. Chirayil, F. A. List, X. Cui, A. Goyal, D. F. Lee, E. D. Specht, P. M. Martin, R. K. Williams, D. M. Kroeger, J. S. Morrell, D. B. Beach, R. Feenstra und D. K. Christen, «Fabrication of long lengths of epitaxial buffer layers on biaxially textured nickel substrates using a continuous reel-to-reel dip-coating unit», *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 273–278 (2001).
- [172] T. Aytug, M. P. Paranthaman, B. W. Kang, D. B. Beach, S. Sathiyamurthy, E. D. Specht, D. F. Lee, R. Feenstra, A. Goyal, D. M. Kroeger, K. J. Leonard, P. M. Martin und D. K. Christen, «Reel-to-reel continuous chemical solution deposition of epitaxial Gd_2O_3 buffer layers on biaxially textured metal tapes for the fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors», *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 257–265 (2003).
- [173] M. O. Rikel, D. Isfort, M. Klein, J. Ehrenberg, J. Bock, E. D. Specht, M. Sun-Wagener, O. Weber, D. Sporn, S. Engel, O. de Haas, R. Semerad, M. Schubert und B. Holzapfel, «Simplified procedure for estimating epitaxy of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -buffered NiW RABITS using XRD», *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19**, 3307–3310 (2009).
- [174] Y. Shiohara, M. Yoshizumi, T. Izumi und Y. Yamada, «Present status and future prospect of coated conductor development and its application in Japan», Bd. 21, 1–7 (2008).

- [175] J. Mannhart, «Volle Leistung mit kalten Elektronen – Märkte für Hochtemperatursupraleiter», *Zukunft im Brennpunkt, Arbeitsgemeinschaft der Bayerischen Forschungsverbände* **5**, 67–72 (2006).
- [176] S. R. Foltyn, L. Civale, J. L. MacManus-Driscoll, Q. X. Jia, B. Maiorov, H. Wang und M. Maley, «Overcoming the barrier to 1000 A/cm width superconducting coatings», *Appl. Phys. Lett.* **87**, 162505/1–3 (2005).
- [177] S. Kang, A. Goyal, J. Li, A. A. Gapud, P. M. Martin, L. Heatherly, J. R. Thompson, D. K. Christen, F. A. List, M. Paranthaman und D. F. Lee, «High-performance high- T_c superconducting wires», *Science* **311**, 1911–1914 (2006).
- [178] J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Hühne, H. Wendrock, J. Hänisch, A. Güth, L. Schultz und B. Holzapfel, «Elongated grains in textured substrate tapes and their effect on transport currents in superconductor layers», *Appl. Phys. Lett.* **90**, 012510/1–3 (2007).
- [179] J. Eickemeyer, A. Güth und B. Holzapfel, «Elongated grains in cube textured nickel substrate tapes and flat wires», *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 1–4 (2008).
- [180] S. Kang, A. Goyal, K. J. Leonard, N. A. Rutter, D. F. Lee, D. M. Kroeger und M. P. Paranthaman, «High critical current $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thick films on improved rolling-assisted biaxially textured substrates (RABiTS)», *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2677–2680 (2005).
- [181] J. Hänisch, V. S. Sarma, B. Zeimetz, F. Schindler, J. Eickemeyer, L. Schultz und B. Holzapfel, «Simulation of the critical current density and its dependence on geometrical factors in RABiTS based coated conductors», *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 1003–1008 (2004).
- [182] J. Mannhart und C. C. Tsuei, «Limits of the critical current density of polycrystalline high-temperature superconductors based on the current transport properties of single grain boundaries», *Z. Phys. B* **75**, 53–59 (1989).
- [183] S. Leitenmeier, H. Bielefeldt, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider und J. Mannhart, «Coated conductors containing grains with big aspect ratios», *Ann. Phys., Lpz.* **11**, 497–502 (2002).
- [184] G. Hammerl, A. Herrnberger, A. Schmehl, A. Weber, K. Wiedenmann, C. W. Schneider und J. Mannhart, «Possible solution of the grain-boundary problem for applications of high- T_c superconductors», *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3209–3211 (2002).

- [185] G. Hammerl, H. Bielefeldt, S. Leitenmeier, A. Schmehl, A. Weber, C. W. Schneider und J. Mannhart, «Improving coated conductors», *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13**, 2625–2627 (2003).
- [186] J. Hänisch, C. Cai, V. S. Sarma, L. Schultz und B. Holzapfel, «Transport measurements and J_c simulations for RABiTS based coated conductors – doping and grain architecture», *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15**, 2794–2797 (2005).
- [187] A. Weber, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, J. Mannhart, B. Schey, M. Kuhn, R. Nies, B. Utz und H.-W. Neumueller, «Ca-doping-induced enhancement of the critical currents of coated conductors grown by ion-beam-assisted deposition», *Appl. Phys. Lett.* **82**, 772–774 (2003).
- [188] H. M. Christen und G. Eres, «Atomic control of the SrTiO₃ crystal surface», *Science* **266**, 1540–1542 (1994).
- [189] G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank und H. Rogalla, «Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide», *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2920–2922 (1998).
- [190] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero und A. M. Baro, «WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology», *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705/1–8 (2007).
- [191] H. M. Christen und G. Eres, «Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides», *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 1–16 (2008).
- [192] T. Michely und J. Krug, «Islands, mounds, and atoms – patterns and processes in crystal growth far from equilibrium », Bd. 42 von *Springer Series in Surface Sciences*, Springer (2004).
- [193] J. M. Dekkers, G. Rijnders, S. Harkema, H. J. H. Smilde, H. Hilgenkamp, H. Rogalla und D. H. A. Blank, «Monocrystalline YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films on vicinal SrTiO₃ (001) substrates», *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5199–5201 (2003).
- [194] J. D. Budai, M. F. Chisholm, R. Feenstra, D. H. Lowndes, D. P. Norton, L. A. Boatner und D. K. Christen, «Preferred alignment of twin boundaries in YBa₂Cu₃O_x thin films and YBa₂Cu₃O_x/PrBa₂Cu₃O_x superlattices on SrTiO₃», *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2174–2176 (1991).
- [195] H. J. H. Smilde, A. A. Golubov, Ariando, G. Rijnders, J. M. Dekkers, S. Harkema, D. H. A. Blank, H. Rogalla und H. Hilgenkamp, «Admixtures to d -wave gap symmetry in untwinned YBa₂Cu₃O₇ superconducting films measured by angle-resolved electron tunneling», *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257001/1–4 (2005).

- [196] Jean Thilges EDV-Entwicklungen, Karlsruhe.
- [197] B. Kalisky, J. R. Kirtley, E. A. Nowadnick, R. B. Dinner, E. Zeldov, Ariando, S. Wenderich, H. Hilgenkamp, D. M. Feldmann und K. A. Moler, «Dynamics of single vortices in grain boundaries: I - V characteristics on the femtovolt scale», *Appl. Phys. Lett.* **94**, 202504/1–3 (2009).
- [198] R. B. Dinner, M. R. Beasley und K. A. Moler, «Cryogenic scanning Hall-probe microscope with centimeter scan range and submicron resolution», *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 103702/1–11 (2005).
- [199] J. E. Evetts, M. J. Hogg, B. A. Glowacki, N. A. Rutter und V. N. Tsaneva, «Current percolation and the V - I transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bicrystals and granular coated conductors», *Supercond. Sci. Technol.* **12**, 1050–1053 (1999).
- [200] N. A. Rutter und B. A. Glowacki, «Modelling the V - I characteristic of coated conductors», *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 680–684 (2001).
- [201] J. H. Claassen, M. E. Reeves und R. J. Soulen Jr., «A contactless method for measurement of the critical current density and critical temperature of superconducting films», *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 996–1004 (1991).
- [202] G. D. Poulin, J. S. Preston und T. Strach, «Interpretation of the harmonic response of superconducting films to inhomogeneous ac magnetic fields», *Phys. Rev. B* **48**, 1077–1084 (1993).
- [203] Y. Mawatari, H. Yamasaki und Y. Nakagawa, «Critical current density and third-harmonic voltage in superconducting films», *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2424–2426 (2002).
- [204] Y. Mawatari und J. R. Clem, «Analytical model of the response of a superconducting film to line currents», *Appl. Phys. Lett.* **74**, 144523/1–11 (2006).
- [205] A. Weber, *Transportuntersuchungen an Korngrenzen in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$* , Dissertation, Universität Augsburg (2005).
- [206] J. Tersoff, Y. H. Phang, Z. Zhang und M. G. Lagally, «Step-bunching instability of vicinal substrates under stress», *Phys. Rev. Lett.* **14**, 2730–2733 (1995).
- [207] M. Yoon, H. N. Lee, W. Hong, H. M. Christen, Z. Zhang und Z. Suo, «Dynamics of step bunching in heteroepitaxial growth on vicinal substrates», *Phys. Rev. Lett.* **99**, 055503/1–4 (2007).

- [208] T. Haage, J. Zegenhagen, J. Q. Li, H.-U. Habermeier, M. Cardona, Ch. Jooss, R. Warthmann, A. Forkl und H. Kronmüller, «Transport properties and flux pinning by self-organization in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films on vicinal $\text{SrTiO}_3(001)$ », *Phys. Rev. B* **56**, 8404–8418 (1997).
- [209] M. Djupmyr, G. Cristiani, H.-U. Habermeier und J. Albrecht, «Anisotropic temperature-dependent current densities in vicinal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ », *Phys. Rev. B* **72**, 220507/1–4 (2005).
- [210] C. Cantoni, D. T. Verebelyi, E. D. Specht, J. Budai und D. K. Christen, «Anisotropic nonmonotonic behavior of the superconducting critical current in thin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films on vicinal SrTiO_3 surfaces», *Phys. Rev. B* **71**, 054509/1–9 (2005).
- [211] M. Däumling, E. Sarnelli, P. Chaudhari, A. Gupta und J. Lacey, «Critical current of a high T_c Josephson grain boundary junction in high magnetic field», *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1355–1357 (1992).
- [212] E. Sarnelli, P. Chaudhari und J. Lacey, «Residual critical current in high T_c bicrystal grain boundary junctions», *Appl. Phys. Lett.* **62**, 777–779 (1993).
- [213] D. M. Feldmann, T. G. Holesinger, R. Feenstra, C. Cantoni, W. Zhang, M. Rupich, X. Li, J. H. Durrell, A. Gurevich und D. C. Larbalestier, «Mechanisms for enhanced supercurrent across meandered grain boundaries in high-temperature superconductors», *J. Appl. Phys.* **102**, 083912/1–5 (2007).
- [214] D. M. Feldmann, T. G. Holesinger, R. Feenstra und D. C. Larbalestier, «A review of the influence of grain boundary geometry on the electromagnetic properties of polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films», *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1869–1882 (2008).
- [215] S. I. Kim, D. M. Feldmann, D. T. Verebelyi, C. Thieme, X. Li, A. A. Polyanskii und D. C. Larbalestier, «Influence of the grain boundary network on the critical current density of deformation-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors made by metal-organic deposition», *Phys. Rev. B* **71**, 104501/1–9 (2005).
- [216] R. Held, C. W. Schneider, J. Mannhart, L. F. Allard, K. L. More und A. Goyal, «Low-angle grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with high critical current densities», *Phys. Rev. B* **79**, 014515/1–7 (2009).

Lebenslauf

| | | |
|---------------------|-----------------|--|
| <i>Zur Person</i> | Name | Rainer Held |
| | Geburtstag | 20. Juli 1979 |
| | Familienstand | ledig |
| <i>Schulbildung</i> | 1985–1989 | Grundschule Rieden |
| | 1989–1998 | Gymnasium Hohenschwangau |
| | 1998 | Abschluss: Allgemeine Hochschulreife |
| <i>Zivildienst</i> | 1998–1999 | Arbeiter-Samariter-Bund Ortsverband Hürth |
| <i>Studium</i> | 11/1999–12/2005 | Studium Diplom-Physik an der Universität Augsburg |
| | 6/2005 | Vorlage Diplomarbeit mit dem Thema: «Realization of a New Superconducting-Ferromagnetic Memory Device» |
| | 12/2005 | Abschluss: Diplom-Physiker (Univ.) |
| <i>Promotion</i> | 2/2006–1/2010 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotion am Lehrstuhl für Experimentalphysik VI der Universität Augsburg |

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei meiner Doktorarbeit unterstützt haben.

- Einen ganz besonderen Dank möchte ich dabei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Jochen Mannhart aussprechen, der mir ermöglicht hat, an einem hochinteressanten und aktuellen Forschungsgebiet mitzuwirken. Die optimalen Forschungsbedingungen am Lehrstuhl für Experimentalphysik VI trugen sehr zum Gelingen dieser Arbeit bei. Das von Herrn Prof. Dr. Jochen Mannhart bei der Übertragung verantwortungsvoller Aufgaben entgegengebrachte Vertrauen sowie die Unterstützung und Förderung motivierten mich über den gesamten Zeitraum meiner Dissertation hinweg das Beste zu geben. Danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Jochen Mannhart auch dafür, dass ich an zahlreichen nationalen und internationalen Konferenzen als Vertreter unseres Lehrstuhls aktiv teilnehmen durfte.
- Herrn Prof. Dr. Achim Wixforth danke ich für die spontane Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhl für Experimentalphysik VI möchte ich mich für die hervorragende Arbeitsatmosphäre bedanken!

- Herrn Dr. German Hammerl danke ich für die rasche Durchsicht dieses Manuskripts.
- Herrn Florian Loder danke ich für die anregenden Diskussionen über die Physik der Hochtemperatursupraleiter. Deine Erklärungen sind der Beweis dafür, dass man auch komplexe theoretische Zusammenhänge verständlich darstellen kann.
- Herrn Dr. Habil. Christof W. Schneider möchte ich für die Einführung in die Physik der Hochtemperatursupraleiter und die große Hilfsbereitschaft danken.
- Herrn Dipl. Ing. (FH) Klaus Wiedenmann und Herrn Dipl. Ing. (FH) Alexander Herrnberger danke ich für die Unterstützung in allen technischen Fragen und die Einführung in verschiedenste Techniken. Beide haben mir außerdem sehr dabei geholfen Bilder und Grafiken zu erstellen.

- Frau Eleonore Saladie und Frau Brigitta Eisenschmied danke ich für die Unterstützung in allen Büro- und Verwaltungsaufgaben sowie die große Hilfsbereitschaft in zahlreichen anderen Dingen.
- Herrn Dr. Stefan Paetel danke ich für die witzige, interessante, freundschaftliche und einfach tolle Zeit im Büro 286. Danke, Stily!

Für die hervorragende Kooperation möchte ich mich bei folgenden externen Personen bedanken:

- Herrn Dr. Mark Rikel und Herrn Dr. Dirk Isfort von der Firma Nexans für die Bereitstellung der metallorganisch deponierten Schichten und der Bandsupraleiterproben.
- Herrn Dr. Amit Goyal für die Anfertigung transmissionselektronenmikroskopischer Querschnittsaufnahmen der Bikristallproben.
- Bei allen Personen des FOROXID-Verbunds, ganz besonders jedoch bei Herrn Prof. Bernd Stritzker, Herrn Dr. Wolfgang Biegel und Herrn Dr. Timo Körner.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern Ilse und Robert für die vielfältige Unterstützung und das Interesse an meiner Arbeit bedanken. Ihr wart einfach immer für mich da!