Einleitung

Seit ihrer Entdeckung Ende der 80er Jahre des 20. Jh. werden die Hochtemperatursupraleiter (HTSL) hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften und möglicher Anwendungen untersucht. Eine besondere Rolle kommt dabei $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) zu. Es zeigt bei hinreichend hoher kritischer Temperatur T_c (92 K) eine vergleichsweise geringe Anisotropie und ist damit ein vielversprechender Kandidat für den Stromtransport in Magnetfeldern bei 77 K, dem Siedepunkt des Stickstoffs. Voraussetzung für verlustfreien Stromtransport in Supraleitern II. Art, wie den Hochtemperatursupraleitern, ist allerdings das Verankern (*Pinnen*) der Flußlinien. Zur Struktur des Flußliniengitters und zu Pinningmechanismen in Hochtemperatursupraleitern gibt es seit vielen Jahren zahlreiche Untersuchungen. Manches ist wohletabliert, wie das kollektive Pinning an Sauerstoffleerstellen, anderes noch in der Diskussion, wie das Schmelzen des Flußliniengitters und die Existenz verschiedener Phasen. Speziell das Pinning in Dünnschichten dieser Materialien ist in letzter Zeit wieder verstärkt untersucht worden [Dam99, Fed02].

Sehr bald nach der Entdeckung der HTSL war jedoch klar, daß Korngrenzen in HTSL den Suprastromfluß behindern [Dim88]. Die kritische Stromdichte fällt exponentiell mit dem Mißorientierungswinkel. Die Gründe hierfür werden in Abschnitt 2.2 behandelt. Dieser Effekt wirkt sich einerseits störend beim Stromtransport aus, kann aber andererseits als Josephsoneffekt nutzbar gemacht werden. Deshalb ist auch zu Korngrenzen in Hochtemperatursupraleitern viel untersucht und veröffentlicht worden (für eine gute Übersicht zu diesem Gebiet siehe z. B. [Hil02]). Für die Herstellung von Kabeln aus Y123 heißt dies, daß eine scharfe Textur erreicht werden muß, um besonders Großwinkelkorngrenzen zu vermeiden. Die *Powder-in-tube*-Methode, wie für klassische Supraleiter oder auch die wismutbasierten HTSL angewandt, ist hier nicht möglich. Eine Variante sind die *RABiTS*-Bänder (*rolling assisted biaxially textured substrates*), Metallbänder mit Rekristallisationstextur (Würfeltextur), auf denen geeignete Pufferschichten und die supraleitende Schicht epitaktisch aufgebracht werden. Diese Bandleiter werden in Abschnitt 1.3 näher vorgestellt.

Fernández *et al.* [Fer04] konnten zeigen, daß in den Korngrenzennetzwerken solcher Bänder die kritische Stromdichte nur unterhalb eines von Temperatur, Textur und Pinningeigenschaften abhängigen Magnetfeldes, des *Crossover*-Feldes H_{cr}, durch die Korngrenzeneigenschaften begrenzt wird. In jener Arbeit deutete sich schon an, daß die mittlerweile erreichbaren Texturen so wohldefiniert sind, daß in Magnetfeldern oberhalb von rund 1 T bei 77 K die verbliebenen Korngrenzen prak-

tisch keine Rolle mehr spielen. So kann es nicht verwundern, daß trotz vieler Arbeiten zu diesem Thema in den Anfangsjahren der HTSL die Flußverankerung in den HTSL-Schichten heute wieder vermehrt an Aufmerksamkeit gewinnt, wobei vielfältig Ergebnisse an Volumenproben, seien es Zn-Dotierung, Mischreihen (bzw. Multilagen) mit Seltenen Erden [Cai04c, Cai04b] oder Zweitphasen, wie Y_2BaCu_5 (Y211) [Hau04] oder CeO_2 [Bar04], auf Dünnschichten übertragen werden.
Die vorliegende Arbeit, die im Rahmen eines Projekts zur Entwicklung von Bandleitern (*coated conductors*) entstanden ist und sich mit der Verbesserung der Stromtragfähigkeit in diesen beschäftigt, untersucht konsequenterweise sowohl den Einfluß der Korngrenzen und ihrer Geometrie auf den Stromfluß als auch eine mögliche Erhöhung der kritischen Stromdichte durch verschiedene Dotierungen. Nach einer Begriffsbestimmung in Kap. 1 werden Grundlagen des Stromtransports in Hochtemperatursupraleitern und über Korngrenzen in ihnen ausführlich in Kap. 2 dargelegt. Kapitel 3 ist dem experimentellen Teil der Arbeit, also der Herstellung der Schichten und ihrer Charakterisierung gewidmet. Die Ergebnisse zu den Korngrenzen folgen in Kap. 4, wobei ein Schwerpunkt auf den geometrischen Einflüssen in Korngrenzennetzwerken liegt, die Experimente zum Pinning werden im 5. Kapitel vorgestellt. Hier sind die Schwerpunkte zum einen der Pinningmechanismus in Dünnschichten in niedrigen Magnetfeldern, zum anderen Untersuchungen an Dotierungs- und Multilagenproben.

1 Der Hochtemperatursupraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) ist der mit Abstand meistuntersuchte Hochtemperatursupraleiter. Dies liegt einerseits daran, daß er als erster Supraleiter mit einer Sprungtemperatur oberhalb des Siedepunkts von Stickstoff (77 K) entdeckt wurde [Wu87], andererseits aber auch an der im Vergleich zu anderen Klassen von Hochtemperatursupraleitern relativ einfachen Herstellung von dünnen Schichten und von Volumenproben. Ein weiterer Grund liegt in möglichen Magnetfeldanwendungen. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ eignet sich auf Grund seiner elektrischen Eigenschaften sehr gut für Anwendungen in der Stromübertragung (Bandleiter, Fehlerstrombegrenzer u. a.), als supraleitende Dauermagnete sowie in der supraleitenden Elektronik. Durch seine relativ einfache Herstellung und aufgrund der Vielzahl von Ergebnissen an Y123 ist dieser HTSL eine Modellsubstanz für die Reihe der *SE*123-Supraleiter (*SE* Seltene Erde).

1.1 Von Supraleitung zu Supraleitern

Schon bald nach der Entdeckung der Supraleitung an Quecksilber im Jahre 1911 durch Kamerlingh Onnes [Onn11] zeigte sich, daß es schwierig werden würde, den Effekt des widerstandslosen Stromtransports technisch zu nutzen. Zum einen waren die kritischen Stromdichten der damals bekannten Supraleiter äußerst gering, zum anderen wird die Supraleitung in diesen Materialien schon in sehr kleinen Magnetfeldern zerstört. Die Erklärung hierfür lieferten erst 1933 Meißner und Ochsenfeld im Nachweis des nach ihnen benannten Effektes, der die Verdrängung des Magnetfelds aus dem Supraleiter bis zu einem bestimmten kritischen Feld H_c beschreibt [For83]. Dadurch war auch die Supraleitung als thermodynamischer Zustand nachgewiesen. Wenig später entwickelten die Brüder London auf Grundlage der Maxwellschen Gleichungen eine erste makroskopische Theorie der Supraleitung [Lon35]. Fritz London [Lon50] konnte 1950 zeigen, daß dieser Zustand aus der Quantenmechanik ableitbar ist, wenn alle an diesem Zustand beteiligten Elektronen der gleichen quantenmechanischen Wellenfunktion gehorchen. Dieses Ergebnis wurde in der Ginzburg-Landau-Theorie (GL) [Gin50] im gleichen Jahr durch einen komplexen Ordnungsparameter ergänzt, wodurch räumliche und thermische Änderungen der Wellenfunktion beschrieben werden konnten. Diese rein phänomenologische Theorie wurde übrigens schon einige Jahre früher von Ginzburg entwickelt, indem er die Landausche Theorie von Phasenübergängen auf Supraleiter

anwandte. Gor'kov zeigte 1959, daß die Ergebnisse dieser Theorie auch aus der BCS-Theorie hergeleitet werden können. Die BCS-Theorie, benannt nach Bardeen, Cooper und Schrieffer, ist die erste mikroskopische Beschreibung des supraleitenden Zustands [Bar57] und eine logische Erweiterung der Erkenntnis Coopers, daß jede endliche attraktive Wechselwirkung zwischen Valenzelektronen zu ihrer Paarung, zu Cooperpaaren, führt [Coo56].

Abrikosov teilte durch Verallgemeinerung der GL-Theorie die Supraleiter in Typ I und II ein [Abr57]. Er postulierte den Mischzustand, d. h. die Existenz eines Flußliniengitters in Typ-II-Supraleitern. Diese Erkenntnis gewann 1952 schon Landau, ohne sie zu veröffentlichen, da die Supraleiter II. Art zu diesem Zeitpunkt noch nicht entdeckt waren und die Ergebnisse deshalb als unwesentlich betrachtet wurden [Esc05]. Erst mit dieser Klasse von Supraleitern, die wenig später auch experimentell gefunden wurde, sollte es möglich werden, den widerstandslosen Stromtransport nutzbar zu machen.

Hierzu ist es allerdings nötig, die Flußlinien, die ab dem unteren kritischen Magnetfeld H_{c1} in den Supraleiter eintreten, an Haftzentren zu verankern, da ihre durch die Lorentzkraft verursachte Bewegung einen Spannungsabfall zur Folge hat. Als gut geeignet haben sich wegen der relativ hohen oberen kritischen Felder, H_{c2} , NbTi-Legierungen herausgestellt. Dieser Supraleiter ist der bis heute am meisten angewandte. Anfang der 60er Jahre wurden die intermetallischen A15-Verbindungen, wie z. B. Nb_3Sn [Kun61] mit einer Sprungtemperatur von 18,5 K und H_{c2}-Werten oberhalb 10 T, entdeckt.

Bednorz und Müller [Bed86] fanden 1986 im System La-Ba-Cu-O eine Sprungtemperatur T_c von 34 K, die höchste bis dahin gemessene, und öffneten damit das Fenster zu einem ganz neuen Temperaturbereich (Temperaturen oberhalb des Siedepunkts von Stickstoff waren bald erschlossen) und einer neuen Klasse von Supraleitern, den Hochtemperatursupraleitern[(1)]. Im Januar 1987 wurde $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ mit einer Sprungtemperatur von 92 K entdeckt [Wu87], in rascher Folge dann $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (Bi2223, 110 K) [Mae88], $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (125 K) [She88] und $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ (135 K [Isa94], unter hydrostatischem Druck 164 K, die bisher höchste Sprungtemperatur). All diesen Substanzen gemein sind eine sehr kleine Kohärenzlänge ξ und starke strukturelle und elektronische Anisotropien (die Supraleitung ist mehr oder weniger stark ausgeprägt auf die CuO_2-Ebenen beschränkt). Einhergehend damit ist eine starke Reduzierung der kritischen Stromdichte durch Korngrenzen und durch ausgeprägte thermische Effekte. Diese Probleme sind zu lösen, sollen die Hochtemperatursupraleiter für die Stromübertragung genutzt werden.

(1) Diese werden auch keramische oder oxidische Supraleiter genannt. Alle drei Bezeichnungen sind allerdings problematisch, denn es gibt Supraleiter mit ähnlicher Struktur, aber einem T_c weit unterhalb 20 K, sie zeigen metallisches Verhalten, und schon vor der Entdeckung von Bednorz und Müller waren Oxide, wie das $SrTiO_3$, als Supraleiter bekannt.

Die Entdeckung neuartiger Supraleiter sowie ihre theoretische Beschreibung sind mit den keramischen keineswegs abgeschlossen. Beispielhaft seien hier die Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbide [Cav94], die ein Wechselspiel der Supraleitung mit verschiedenen magnetischen Ordnungen zeigen, dotierte C_{60}-Fullerene, wie z. B. K_3C_{60} mit einer Sprungtemperaturen von 19,3 K [Heb91]; die überraschende Entdeckung der Sprungtemperatur von 40 K in der seit den 50er Jahren bekannten Struktur MgB_2 im Jahre 2001 durch Akimitsu [Nag01] und die Gruppe der Heavy-Fermion-Supraleiter [Ste79] genannt. Magnesiumborid mit der bisher höchsten Sprungtemperatur klassischer Supraleiter hat gute Chancen, sich Anwendungsnischen zu erobern bzw. wird für Spezialaufgaben bereits eingesetzt [Gol04].
Im Jahre 1962 entdeckte Josephson [Jos62], daß nicht nur Elektronen durch dünne isolierende Barrieren tunneln können, wie von Giaever [Gia60, Gia61] vorausgesagt, sondern auch für Cooperpaare eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit besteht. Doch nicht nur isolierende Zwischenschichten zeigen diesen Effekt, sondern auch normalleitende Bereiche [Wal70], Engstellen (Dayem-Brücken oder Punktkontakte, der Querschnitt ist hier in der Größenordnung der Kohärenzlänge) oder auch *Overlay*-Brücken (basierend auf dem *Proximity*-Effekt). All diesen Kontakten ist eine Unterdrükkung des supraleitenden Ordnungsparameters gemeinsam, sie werden als *weak links* bezeichnet. Auf diesem Effekt fußt nahezu die gesamte supraleitende Elektronik, was z. B. SQUIDs, Mikrowellenantennen, -sender und -filter, aber auch logische Schaltkreise beinhaltet.

1.2 Kristallographische und elektrische Eigenschaften

Schon in der ersten Veröffentlichung zu Hochtemperatursupraleitern [Bed86] wurde von einer perowskitartigen Kristallstruktur gesprochen. Und tatsächlich sind nahezu alle oxidischen Supraleiter aus Perowskitbausteinen aufgebaut. Die Perowskite, deren Hauptvertreter das nach dem Mineralogen von Perowski benannte $CaTiO_3$ ist, haben die Zusammensetzung ABO_3 mit einer pseudokubischen Struktur (abhängig von Druck, Temperatur und elektrischem Feld sind tetragonale und orthorhombische Verzerrungen möglich). Die etwa gleich großen Ionen A^{2+} und O^{2-} bilden ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Das kleinere B^{4+}-Ion sitzt auf oktaedrischen Plätzen, vollkommen umgeben von Sauerstoff. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ist aus dreien dieser Bausteine aufgebaut, nämlich aus $BaCuO_3$, $YCuO_2$ und $BaCuO_2$, letztere mit einem fehlenden Sauerstoff; damit ist c = 11,68 Å $\approx 3a = 3 \times 3{,}83$ Å. Es kommt in orthorhombischer wie auch in tetragonaler Form vor. Beide sind in Abb. 1.1 dargestellt. Der Unterschied zwischen beiden Formen ist die Ausbildung von CuO-Ketten in b-Richtung in der orthorhombischen Phase – nur diese ist supraleitend.
Zur Beschreibung der supraleitenden Eigenschaften ist es besser, von einer Lagenstruktur auszugehen. Eine Einheitszelle enthält drei CuO_x-Ebenen, dazwischen alternierend Lagen aus Ba-O

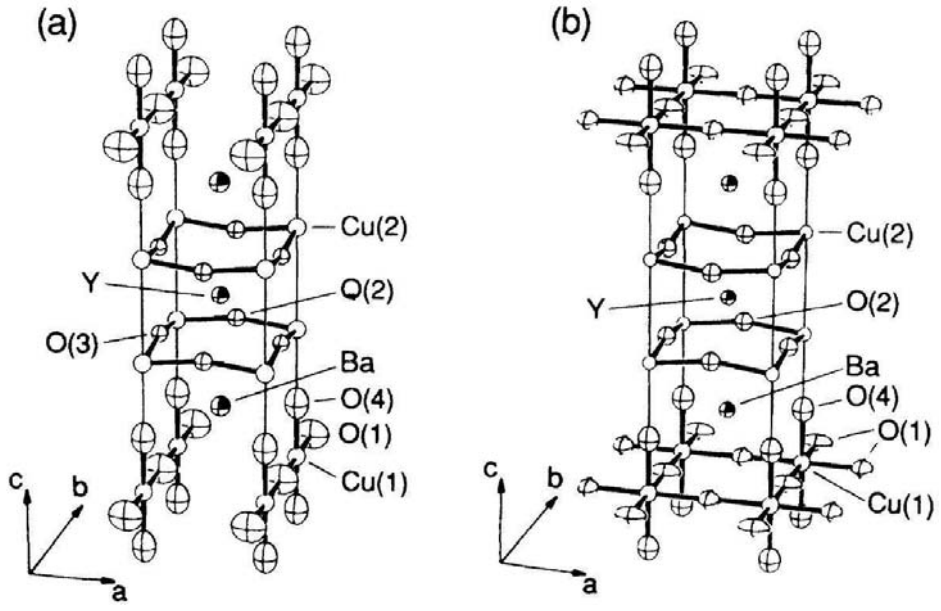

Abb. 1.1: Schematische Darstellung a) der supraleitenden, orthorhombischen und b) der nichtsupraleitenden, tetragonalen Phase der $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$- Einheitszelle [Jor87].

und Y[(2)], wobei die das Y umschließenden CuO_2-Ebenen gewellt, die CuO-Ebenen zwischen den BaO-Ebenen hingegen flach sind. In letzteren sind in der tetragonalen Phase die Sauerstoffplätze stochastisch halb besetzt. Ist δ, der Parameter für den Sauerstoffgehalt, kleiner als 1 (was einer Sauerstoffdotierung des antiferromagnetischen $YBa_2Cu_3O_6$ entspricht, ordnet sich der Sauerstoff in diesen Ebenen in *b*-Richtung zu CuO-Ketten an, so daß *a* durch die Fehlstellen etwas komprimiert und damit $a < b$ wird. Bei ungefähr $\delta = 0{,}6$ liegt der Übergang zwischen der tetragonalen, antiferromagnetischen Phase und der orthorhombischen, supraleitenden Phase, deren Sprungtemperatur stark von der Sauerstoffdotierung abhängt [Ros91], wie in Abb. 1.2 illustriert.

Y123 ist, wie viele andere HTSL auch, ein Lochsupraleiter, d. h. die Cooperpaare werden durch Fehlelektronen im Valenzband in den CuO_2-Ebenen gebildet. Der Paarbildungsmechanismus in Hochtemperatursupraleitern ist bis heute nicht vollständig verstanden. Als gesichert gilt hingegen, daß der Ordungsparameter in HTSL neben der s-Wellen-Symmetrie eine starke Komponente der $d_{x^2-y^2}$-Symmetrie aufweist, wie in *corner junction*- und Trikristallexperimenten nachgewiesen werden konnte [Wol93, Tsu94]. In Tunnelexperimenten wurde neben der Energielücke (*gap*) bei Temperaturen unterhalb T_c ein zweites, sogenanntes *pseudogap* entdeckt, das abhängig von der Sauerstoffdotierung bis zu Temperaturen weit oberhalb der Sprungtemperatur geöffnet bleiben kann (Abb. 1.2). Auch dieses *pseudogap* ist noch nicht vollständig verstanden, mögliche Erklärungen da-

[(2)] Kristallographisch wäre es sinnvoller, von $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ zu sprechen, da Y dem Ca in den Bi- und Tl-Supraleitern ähnelt, es wäre demnach eine 0213-Verbindung [Poo95]. Y123 oder auch YBCO haben sich allerdings als Kurzformen durchgesetzt.

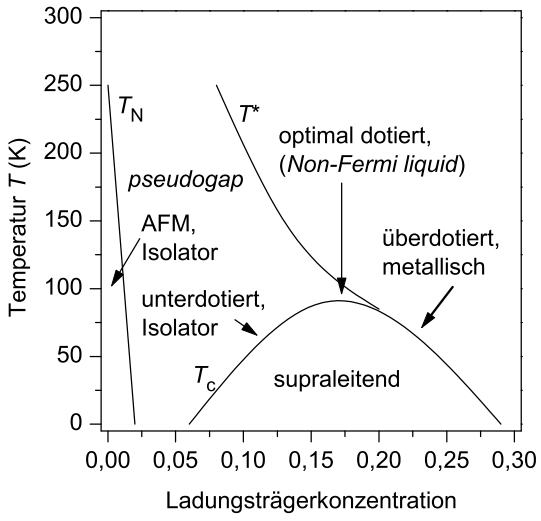

Abb. 1.2: Schematische Darstellung des Temperatur-Konzentrations-Phasendiagramms für Hochtemperatursupraleiter nach [Fos04]. AFM: Antiferromagnet.

für sind nichtkohärente vorgeformte Cooperpaare [Deu99], Fluktuationen zwischen supraleitenden und normalleitenden Bereichen aufgrund der sehr kleinen Kohärenzlänge [Sta03] oder auch eine andere mit der Supraleitung konkurrierende, z. B. magnetische, Korrelation, wofür sich zur Zeit die Anzeichen mehren [Bor04].

Die Hochtemperatursupraleiter sind im allgemeinen stark anisotrope Supraleiter II. Art. Die Cooperpaardichte ist im wesentlichen auf die CuO_2-Ebenen beschränkt und das Verhältnis $\kappa = \lambda/\xi$ zwischen der Londonschen Eindringtiefe und der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ist größer als $1/\sqrt{2}$ (tatsächlich sehr viel größer, für Y123 liegt es bei 95 [Poo95]). Da die Cooperpaardichte zwischen den CuO_2-Ebenen bei $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ nicht vollständig auf Null sinkt, kann es als anisotroper 3D-Supraleiter bezeichnet werden. Andere HTSL wie $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ sind hingegen (abgesehen von hohen Temperaturen) 2D-Supraleiter, da hier die Cooperpaardichte in den BiO-Ebenen nahezu auf Null sinkt.

Die Unterscheidung in Supraleiter I. und II. Art in der GL-Theorie beschreibt das unterschiedliche Verhalten dieser zwei Klassen in Magnetfeldern. Supraleiter I. Art drängen in Magnetfeldern kleiner als das thermodynamische kritische Feld H_c dieses durch Abschirmströme [Lon35] in der Grenzschicht zu einem Normalleiter bzw. Vakuum hinaus. Hier spricht man auch von idealen Diamagneten. Im anderen Falle ist es oberhalb des unteren kritischen Feldes

$$\mu_0 H_{c1} = \frac{\Phi_0 \ln \kappa}{4\pi\lambda^2} \tag{1.1}$$

(μ_0 ist die magnetische Feldkonstante und Φ_0 das Flußquant) energetisch günstiger, das Feld in Form von Flußquanten einzulassen, da hier die Grenzflächenenergie zwischen normalleitenden und

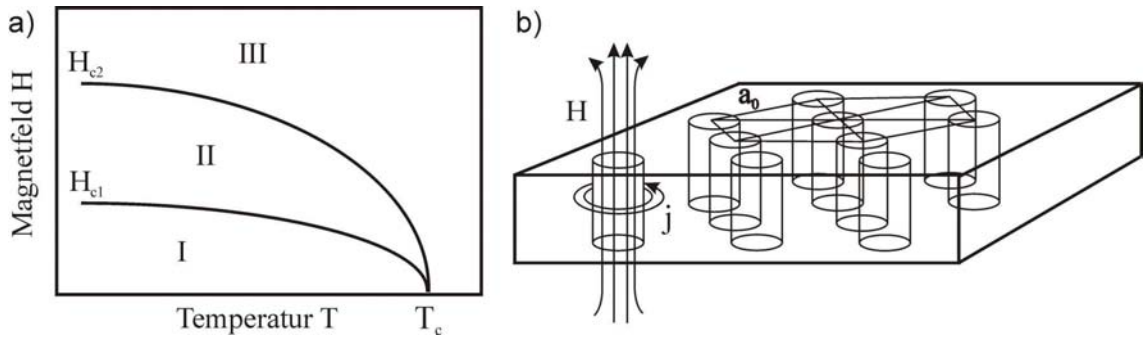

Abb. 1.3: a) Schematisches $H(T)$-Phasendiagramm eines Supraleiters der II. Art. I: Meißnerphase, II: Shubnikovphase, III: normalleitender Bereich. b) In der Shubnikovphase dringt das Magnetfeld in Form von Flußlinien ein und bildet das (oft) hexagonale Abrikosovgitter. Die Cooperpaarstromdichte bildet Vortizes um die Flußlinien. a_0 ist die Gitterkonstante des Flußliniengitters.

supraleitenden Bereichen negativ ist [Gin50]. Beim oberen kritischen Feld

$$\mu_0 H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \tag{1.2}$$

ist das Magnetfeld vollständig eingedrungen. In Abb. 1.3 sind das $H(T)$-Phasendiagramm und das Flußliniengitter schematisch dargestellt. Die Kohärenzlänge, also die Distanz, über die die Cooperpaardichte sich merklich ändern kann, ist in HTSL sehr klein. Bei $T = 0$ liegt sie für Y123 bei $\xi_{ab} \approx 1{,}5$ nm und $\xi_c \approx 0{,}3$ nm.(3)

An Gl. 1.2 erkennt man, daß das obere kritische Feld für HTSL sehr groß werden kann, für Y123 beträgt es beispielsweise $H_{c2}^{\parallel c}(0) \approx 120$ T [Nak98]. Demgegenüber ist das untere kritische Feld ($H_{c1}^{\parallel c}(0) = 50$ mT [Poo95]) dem klassischer Supraleiter ähnlich.

Die Kohärenzlängen, die in Hochtemperatursupraleitern mit den Gitterparametern vergleichbar sind, bewirken in diesen Materialien zwei wesentliche Effekte. Zum einen wirken schon Punktdefekte, insbesondere in ihrer Gesamtheit, als wirksame Pinningzentren (es werden hier im Rahmen der Theorie des kollektiven Pinnings vor allem Sauerstoffleerstellen und Zn-Dotierungen diskutiert, siehe Abschnitt 2.1), zum anderen wirken Großwinkelkorngrenzen mit ihren strukturell gestörten Bereichen als *weak links*. Dies wird in Abschnitt 2.2 ausführlich diskutiert. Wegen dieser Korngrenzeneffekte können HTSL-Kabel nicht aus polykristallinem Material hergestellt werden, wie dies für Tieftemperatursupraleiter möglich ist. Stattdessen ist eine scharfe biaxiale Textur nötig, da Großwinkelkorngrenzen vermieden werden müssen. Dafür gibt es im wesentlichen zwei Verfahren, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

Die Shubnikov-Phase von nicht verzwillingten Y123-Einkristallen ist in Abb. 1.4 dargestellt. Ne-

(3) Das Verhältnis dieser beiden Größen, bzw. das Verhältnis der effektiven Massen $m_c^*/m_{ab}^* = (\xi_{ab}/\xi_c)^2$ ist ein Maß für die Anisotropie planarer Supraleiter [Mor72]. Für Y123 beträgt es rund 25.