

# Tunnelspektroskopie an dünnsten supraleitenden Aluminium-, Indium- und Bleischichten

H. Sixl, J. Gromer und H. C. Wolf

Physikalisches Institut (Teil 3) der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **29 a**, 319–331 [1974]; eingegangen am 29. Oktober 1973)

*Superconducting Tunneling into Ultrathin Aluminum, Indium and Lead Films*

We report about tunneling experiments on extremely thin superconductors with barriers of aluminium-oxide and in addition silicon-monoxide or naphthalene, all condensed at 4.2 °K. The tunneling spectra of aluminium, indium and lead films show a large tunneling anomaly at a film thickness just above the critical thickness for conductivity and superconductivity: in the low bias range (between 2 and 5 mV) the tunneling resistivity  $dU/dI$  is increased by about 20 to 30 per cent with respect to the corresponding resistance of thicker films. This anomaly disappears when the film thickness is increased by 30 to 40 Å. Two models are presented, which can explain the tunneling anomaly by the quantum size effect in the very thinnest films of either the phonon states or the electronic states.

The energy gaps and the transition temperatures of the superconductors show a marked dependence on the film thickness between the critical film thickness and 300 Å, dependent on both, the superconductor itself and on the substrate, naphthalene or silicon-monoxide. This dependence can be described completely by the altered electron-phonon-coupling at the film surfaces and by size quantization of the electronic states.

## 1. Einleitung

Die Eigenschaften von ultradünnen Filmen werden im wesentlichen durch ihre Oberflächen bestimmt. Die für die Supraleitung entscheidenden Phononen- und Elektronenzustände an der Filmoberfläche unterscheiden sich auf Grund der veränderten Bindungsverhältnisse und der veränderten Dimensionalität von denen dicker Materialien<sup>1–3</sup>. Die BCS-Theorie<sup>4</sup> liefert dementsprechend für dicke Supraleiter und extrem dünne „Oberflächen“-Supraleiter unterschiedliche Übergangstemperaturen  $T_c$  und Energiedichten  $\Delta$ <sup>1, 2, 5</sup>. Im Schichtdickenbereich einiger Monoschichten ist somit eine Schichtdicken-abhängigkeit von  $T_c$  und  $\Delta$  zu erwarten.

$T_c$ -Messungen an dünnen, auf gekühlte Substrate *aufgedampften Filmen* wurden zuerst von Buckel und Hilsch<sup>6</sup> ausgeführt. Sie fanden, daß der Einsatz der elektrischen Leitfähigkeit und der Supraleitung bei einer bestimmten kritischen Schichtdicke  $d_{kr}$  erfolgt. Strongin und Mitarbeiter<sup>7</sup> konnten durch geeignete Vorbedampfung des Probenträgers eine dramatische Verringerung der kritischen Schichtdicke erreichen. Gleichzeitig ergab sich dabei eine starke Abhängigkeit der Übergangstemperatur  $T_c$  von der Dicke der supraleitenden Filme (zwischen 20 und 200 Å).

In dieser Arbeit wird über *tunnelspektroskopische Untersuchungen und  $T_c$ -Messungen* an den bisher dünnsten supraleitenden Aluminium-, Indium- und Blei-Aufdampfschichten berichtet. Als Filmunterlagen (und zugleich als Isolatorschicht zwischen den beiden Metallschichten der Tunneldiode) wurden Naphthalin und Siliciummonoxyd (SiO) verwendet. Bisherige Untersuchungen an den dünnsten Filmen mit der Methode der Tunnelspektroskopie scheiterten am Aufbau der herkömmlichen Tunneldioden.

Unsere Untersuchungen sollen u. a. zur Klärung folgender Probleme beitragen:

1. Wie werden die Übergangstemperatur, die Energiedichte und die Zustandsdichte von Supraleitern an der Filmoberfläche im Vergleich zum Filminneren verändert?
2. Wie wirkt sich die bei den dünnsten Filmen erfolgende Quantisierung der Elektronen- und Phonenzustände (quantum size effect) auf die Tunnelspektren, Energiedichten und Übergangstemperaturen aus?
3. Was führt zur Zerstörung der Supraleitung bei der kritischen Schichtdicke?
4. Wie wird die Supraleitung durch den Kontakt der Metalle mit den Unterlagen SiO und Naphthalin beeinflußt?



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) geplant, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

## 2. Experimentelles

### 2.1 Versuchsanordnung

Die Hauptteile der Apparatur (siehe Abb. 1) bestehen aus dem Kryostaten, der Aufdampfkammer, dem optischen Teil, dem Vakuumsystem (Öl-Diffusionspumpe) und dem Tunnelspektrometer<sup>8, 9</sup>.

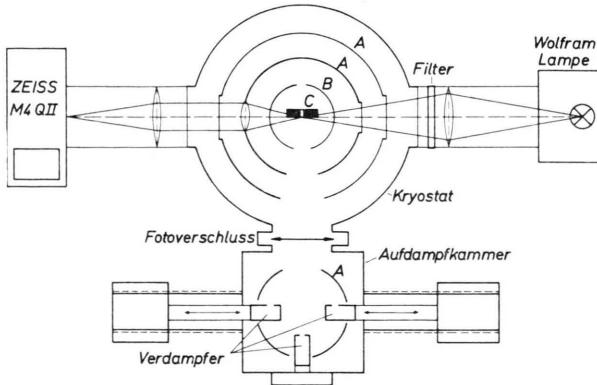


Abb. 1. Experimenteller Aufbau (Schnitt in Probenhöhe). Kryostat mit drehbarem Substrathalter (C) und Stickstoff-gekühlten (A) sowie Helium-gekühlten (B) Abschirmblechen. — Aufdampfkammer mit Verdampferquellen und Stickstoff-gekühlten (A) Abschirmblechen. — Optik zur Schichtdickenbestimmung.

Der Kryostat besteht aus drei konzentrisch angeordneten Kühl tanks. Es handelt sich dabei um einen Tank für flüssigen Stickstoff, einen feststehenden Tank für flüssiges Helium und einen drehbaren inneren Heliumtank, an dessen Kältebad das Substrat (der Träger für die Tunnelprobe) über einen massiven Kupferblock angekoppelt ist. Im thermischen Kontakt mit diesem Kupferblock befindet sich eine bewegliche Maske zur Herstellung des speziellen Schichtaufbaus der Tunneldioden sowie ein geeichter Germanium-Widerstand zur Messung der Probentemperatur. Abbildung 1 zeigt einen Schnitt durch den Kryostaten in Probenhöhe. Die Abschirmbleche (Kupfer), die den Probenraum von allen Seiten umgeben, sind thermisch an die höher gelegenen Tanks für die flüssigen Gase angekoppelt.

Die Aufdampfkammer ist durch einen Photoverschluß vom Kryostaten getrennt. Sie enthält drei Verdampferquellen mit elektrischer Widerstandsheizung. Die beiden seitlich angebrachten Verdampferquellen (siehe Abb. 1) für die Verdampfung der Metalle können in die Mitte (Aufdampfstellung) geschoben werden. Die vordere kann durch ein Ventil mit angeschlossenem Glastiegel, der Naphthalin enthält, ersetzt werden. Für die Verdampfung von Blei und Indium werden Molybdänschiffchen, für Aluminium Wolframwendeln und für SiO Tantalschiff-

chen verwendet. Die Kondensationsraten bewegen sich zwischen einem und fünf Angström in der Sekunde.

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgt durch Messung der optischen Transmission der Metallfilme. Dazu wird aus dem Licht der Wolframlampe (siehe Abb. 1) ein Bereich um 5000 Å ausgefiltert und mit einem Zeiß-Spektrometer die Transmission gemessen. Bei Aluminium, Blei und Indium wird Licht dieser Wellenlänge bei jeweils 80 Å Dicke um die Hälfte abgeschwächt<sup>10</sup>. Die Absorption von 20 Å dicken SiO- und Naphthalinschichten ist zu schwach für einen optischen Nachweis, so daß für diesen Fall die Transmissionsmethode zur Schichtdickenbestimmung entfällt. Es ist jedoch möglich, die Schichtdicke aus den Interferenzfarben zu bestimmen, die bei transparenten dünnen Filmen auftreten<sup>11</sup>. Dazu wird aus der sich beim Aufdampfen bildenden periodischen Farbfolge am Stickstoff-gekühlten Abschirmbecher der Aufdampfkammer (siehe Abb. 1) die Schichtdicke des auf dem Substrat entstehenden Films aus den Abständen von Abschirmbecher und Substrat zur Verdampferquelle errechnet.

Die in dieser Arbeit untersuchten Effekte hängen eng mit der Oberflächenbeschaffenheit des Substrats und der aufgedampften Materialien zusammen. Um eine Verschmutzung der Oberfläche zu vermeiden, ist der Kryostat (siehe Abb. 1) durch die als Kryopumpen wirkenden Kaltflächen in Zonen bestimmter Sauberkeit aufgeteilt. Vor jeder neuen Messung wird die Apparatur evakuiert und der unmittelbare Probenraum sowie das Substratplättchen durch eine Gasentladung gereinigt. Nach Einkühlung der Stickstoff- und Heliumtanks fällt der Druck unter  $10^{-8}$  Torr.

Das Tunnelspektrometer wurde in seinen Grundzügen von Adler und Jackson<sup>12</sup> beschrieben. Die Idee dieser Schaltung besteht darin, den Probenwiderstand mit einem Ohmschen Widerstand zu vergleichen und auf diese Weise nur die Abweichungen der untersuchten Kennlinie von der Linearität aufzuzeichnen. Dazu sitzt die Tunneldiode in einem Zweig einer Wheatstone-Brücke, die mit einem Dekadenwiderstand abgeglichen wird. Der Modulationsstrom wird einem Quarzoszillator (935 Hz) entnommen.

### 2.2 Die Probe

Die Tunneldiode wird im Kryostaten hergestellt und vermessen. Sie besteht im wesentlichen aus zwei metallischen Aufdampfschichten, die durch eine dünne Isolatorschicht (ca. 20 Å dick) voneinander getrennt sind. Herkömmlich wird dies dadurch erreicht, daß man nach dem Aufdampfen der ersten Metallschicht (Aluminium) das Vakuumssystem mit

Sauerstoff beschickt und dabei den ersten Metallfilm oberflächlich oxydiert, ehe der zweite Film nach Wiederherstellung des Hochvakuums und nach Einstellung der gewünschten Temperatur senkrecht zum ersten darübergedampft wird (siehe dazu Abb. 2 und 3 a). Durch die Kreuzform erhält man dabei je zwei Spannungs- und Stromkontakte. Als Substrat wird wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit ein Quarz-Einkristallplättchen (1 mm dick) verwendet.

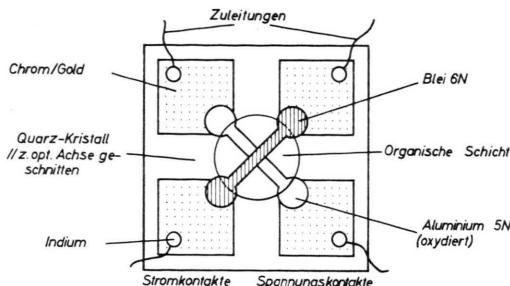


Abb. 2. Substrat mit Probenstruktur (Draufsicht).

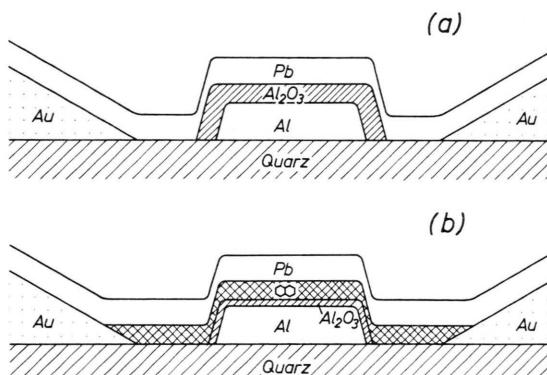


Abb. 3. Substrat mit Probenstruktur (schematisch) — Schnitt längs der Bleischicht.  
a) Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pb; b) Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Naphthalin/Pb.

Untersuchungsobjekt ist die zuletzt aufgedampfte zweite Metallschicht, die nur mit ihrer Unterlage in Wechselwirkung tritt. Um die Bedeutung der Unterlage für den zweiten Film hervorzuheben, möchten wir schon hier auf die Tab. 1 verweisen, in der die Daten über den Einsatz der Supraleitung bei der kritischen Schichtdicke  $d_{kr}$  enthalten sind. Zum Beispiel wird Blei auf Quarz erst bei einer Schichtdicke von 80 Å supraleitend, während bei Kondensation auf SiO die Supraleitung schon wesentlich früher, nämlich bei 15 Å Bleischichtdicke eintritt. Um also zu gewährleisten, daß der Film über seine ganze Länge supraleitend wird und daß er auch an allen Stellen dieselbe Übergangstemperatur besitzt, ist es unerlässlich, daß die gesamte Schicht mit Ausnahme eines kleinen Teils der Goldkontakte mit der glei-

Tab. 1. Kritische Schichtdicken  $d_{kr}$  für den Einsatz der Supraleitung. Kondensationstemperatur: 4,2 °K.

$d_{kr}$ (Å)	Unterlage SiO	Naphthalin	Quarz
Pb	15	30	80
Al	15	25	40
In	5	15	40

chen Substanz unterlegt ist. Diese Forderung ist bei den herkömmlichen Tunneldioden nicht erfüllt (siehe Abb. 3 a), da dort der zu untersuchende Film nacheinander zwei Unterlagen hat: Aluminiumoxyd Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Quarz.

Die Unterlage (SiO, Naphthalin) der untersuchten Supraleiter (Al, Pb, In) wurde bei  $T = 4,2$  °K in Form eines Kreises über den ersten, oxydierten Metallfilm gedampft. Der Durchmesser des Kreises wurde so gewählt, daß die Fläche zwischen den Goldkontakten und ein kleiner Randbereich der Kontakte überdeckt wird (siehe Abb. 2 und 3 b). Diese Molekülschicht bildet zusammen mit dem Metalloxyd des ersten Aluminiumfilms die Isolationschicht der Tunneldiode. Sie sollte nicht dicker als 30 Å sein, da sonst für die Messung der Tunnelspektren der Tunnelstrom zu klein wird.

Die Problematik der Tunneldioden mit zwischengedampften Isolatoren liegt darin, daß es in Wirklichkeit diese glatten Schichten der Abb. 3 nicht gibt. Es gibt also bei mittleren Schichtdicken von 20 Å auch Teile der unteren Aluminiumschicht, die nicht bedeckt sind. Diese Löcher würden in einer Tunneldiode der Struktur Supraleiter/aufgedampfter Isolator/Supraleiter Kurzschlüsse ergeben und somit eine Tunnelmessung verhindern. Zur Vermeidung dieser Kurzschlüsse wurde deshalb bei den beschriebenen Experimenten die untere Aluminiumschicht oxydiert (siehe Abbildung 3 b). Das Hilfsoxyd hat eine Dicke von etwa 10 Å.

### 3. Grundlagen

#### 3.1 Einige Grundbegriffe der Supraleitung

Für die Übergangstemperatur  $T_c$  der Supraleitung gilt nach McMillan<sup>13</sup> die Beziehung:

$$k_B T_c \approx \hbar \langle \omega \rangle \exp \left\{ - (1 + \lambda) / \lambda \right\}, \quad (1)$$

wobei

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_{max}} \alpha^2(\omega) F(\omega) d\omega / \omega. \quad (2)$$

$k_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum.  $T_c$  ist danach eine Funktion der mittleren Phononenfrequenz  $\langle \omega \rangle$  und des Elektron-

Phonon-Kopplungsparameters  $\lambda$ .  $\lambda$  berechnet sich aus dem Phononenspektrum  $F(\omega)$ , das mit der Kopplungsfunktion  $a^2(\omega)$  und der reziproken Phononenfrequenz  $1/\omega$  gewichtet ist.

Die Energielücke  $\Delta$  eines Supraleiters bei  $T = 0^\circ\text{K}$  ist mit der Übergangstemperatur  $T_c$  nach BCS<sup>4</sup> verknüpft durch die Beziehung:

$$\beta = 2 \Delta/k_B T_c = 3,52 . \quad (3)$$

Für die Zustandsdichte  $N_S(E)$  eines BCS-Supraleiters gilt<sup>4</sup>:

$$N_S(E) = N_N(E_F) (E/VE^2 - \Delta^2) \text{ für } |E| > \Delta , \\ = 0 \text{ für } |E| < \Delta , \quad (4)$$

wobei die Energie  $E$  vom Fermi-Niveau  $E_F$  aus gemessen wird.  $N_N(E_F)$  ist die Zustandsdichte der Elektronen am Fermi-Niveau im normalleitenden Zustand.

### 3.2 Supraleiter-Supraleiter-Tunneln

Die beste Methode zur experimentellen Bestimmung von Energielücken und Supraleiter-Zustandsdichten sind Tunneleffektmessungen. Dabei liefert der Tunnelstrom  $I$ , der von einem Metall 1 durch eine Isolatorschicht hindurch in ein Metall 2 fließt, als Funktion der Spannung  $U$  die Strom-Spannungs-Kennlinie der Diode. Für den Tunnelstrom  $I(U)$  gilt<sup>14</sup>:

$$I(U) = (2 \pi e/\hbar) |M|^2 \int_0^\infty N_1(E - eU) N_2(E) \cdot (f(E - eU) - f(E)) dE ; \quad (5)$$

$e$  ist die Elementarladung,  $M$  das Tunnelmatrixelement und  $f(E)$  der Fermi-Faktor.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente beziehen sich nicht auf die einfache Strom-Spannungscharakteristik der Tunneldioden, sondern auf ihre Ableitungen  $dI/dU$  bzw.  $dU/dI$  als Funktion von  $U$ . Der Vorteil dieser Darstellung ist, daß daraus direkt die Zustandsdichten der Supraleiter  $N_S(E)$  entnommen werden können. Ferner ist es damit möglich, die Energielücken  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  am genauesten zu bestimmen.

Mit Gl. (5) und mit den BCS-Zustandsdichten nach Gl. (4) erhält man die in Abb. 4 dargestellte Strom-Spannungs-Kennlinie und deren Ableitung. Die Energielücken werden durch den ersten Null-durchgang von  $dU/dI$  bei  $eU = \Delta_2 - \Delta_1$  und das scharfe Maximum bei  $eU = \Delta_2 + \Delta_1$  festgelegt.

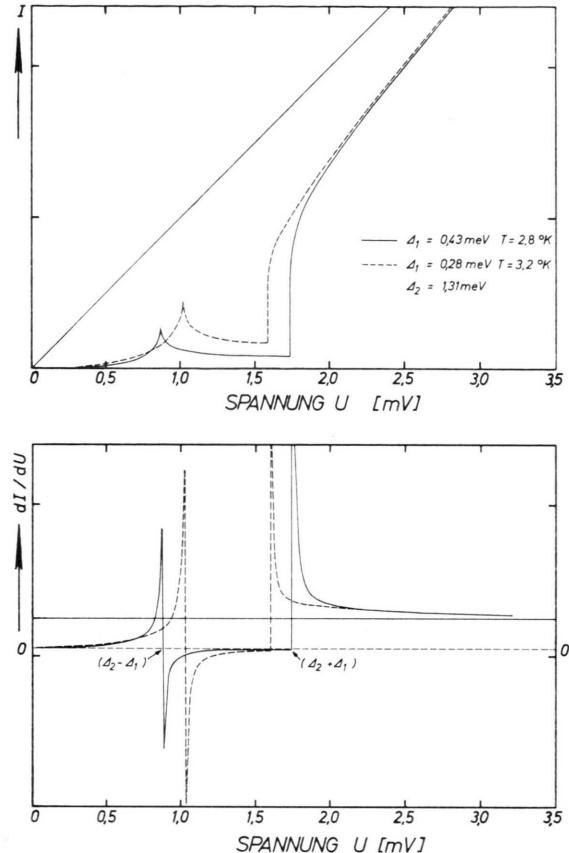


Abb. 4. Die Strom-Spannungs-Kennlinie und ihre Ableitung beim Tunneln zwischen Supraleitern. Die Kennlinien wurden mit den angegebenen Daten berechnet<sup>9</sup>. Parameter ist die Temperatur. Die durchgezogene Gerade ist die Kennlinie für Tunneln zwischen Normalleitern.

In den beschriebenen Experimenten ist der zuerst bei  $300^\circ\text{K}$  aufgedampfte Aluminiumfilm immer ein idealer BCS-Supraleiter. Die Zustandsdichten  $N_2(E)$  der dünnen Aluminium-, Blei- und Indiumfilme ergeben sich dann implizit als  $N_2(U)$  aus der Ableitung der Strom-Spannungs-Kennlinie, dem Tunnel-spektrum. Es gilt dabei in guter Näherung<sup>15</sup> für  $|eU| > \Delta_1 + \Delta_2$ :

$$dI/dU \approx N_N(E_F) [U/V(eU)^2 - (\Delta_1 + \Delta_2)^2] N_2(U) . \quad (6)$$

Die Ableitung der Strom-Spannungs-Kennlinie ist damit proportional zum Produkt der Zustandsdichten der beiden Supraleiter.

Für  $|eU| \gg \Delta_1 + \Delta_2$  wird der Tunnelwiderstand  $R_T = dU/dI$  im Fall von BCS-Supraleitern wegen des asymptotischen Verlaufs der Zustandsdichten unabhängig von  $U$ .

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

##### 4.1 Energielücken und Übergangstemperaturen

Nach der BCS-Theorie sind Energielücke  $\Delta$  und Übergangstemperatur  $T_c$  proportional zueinander [vgl. Gl. (3)]. Aus diesem Grund wird die experimentelle Beschreibung und die in Kap. 5 ausgeführte Diskussion von  $\Delta$  und  $T_c$  gemeinsam durchgeführt. Die Bestimmung der Energielücke aus den Spektren wurde in Kapitel 3.2 zusammen mit Abb. 4 beschrieben. Die Bestimmung der Übergangstemperatur erfolgt aus der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands  $R(T)$ . Dazu sind in Abb. 5 einige typische Übergangskurven für verschiedene dicke Indiumfilme dargestellt. Die Übergangskurven lassen sich durch ein Curie-Weiss-Gesetz anpassen<sup>16, 17</sup>. Dieses legt, wie in Abb. 5 gezeigt wird,  $T_c$  als die

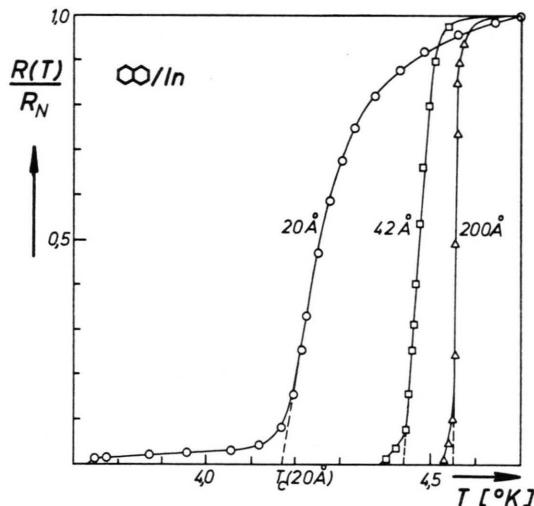
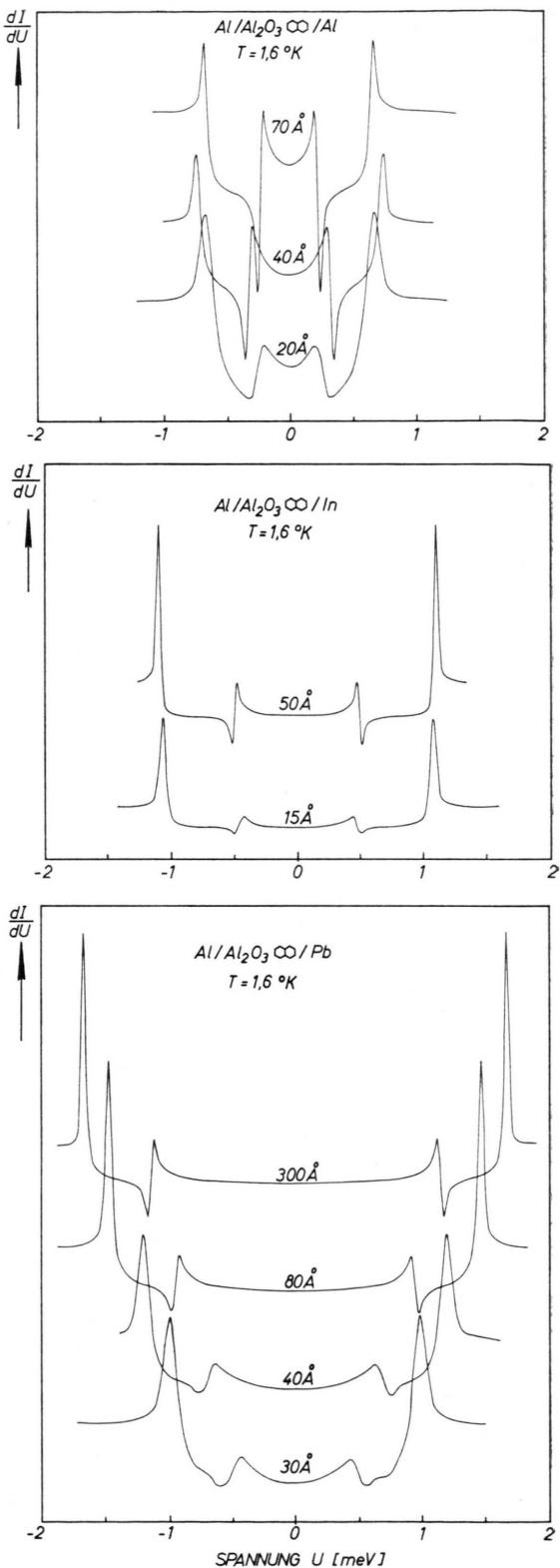


Abb. 5. Elektrischer Widerstand (normiert auf den Widerstand bei Normalleitung) in Abhängigkeit von der Temperatur. Naphthalin und Indium wurden bei 4,2 °K aufgedampft.

Temperatur fest, bei der  $R(T)$  gleich Null wird. Das entspricht der Temperatur, bei der die temperaturabhängige Energielücke  $\Delta(T)$  ebenfalls Null ist.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen wurden an Tunneldioden mit dem Aufbau  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{I}/\text{SL}$  ( $\text{I} = \text{SiO}$ , Naphthalin,  $\text{SL} = \text{untersuchter Supra-}$

Abb. 6. Differenzierte Strom-Spannungs-Kennlinien  $\frac{dI}{dU}$  der Tunneldioden  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Naphthalin}/\text{SL}$ . Der erste Aluminiumfilm wurde bei 300 °K aufgedampft und oxydiert. Naphthalin und die untersuchten Supraleiter ( $\text{SL} = \text{Al}, \text{In}, \text{Pb}$ ) wurden bei 4,2 °K aufgedampft. Die Messung erfolgte bei 1,6 °K.



leiter), wie sie in Abb. 3 b dargestellt sind, durchgeführt. Der erste Aluminiumfilm und das Hilfsoxyd wurden dabei bei 300 °K hergestellt. SiO und Naphthalin sowie die zu untersuchenden supraleitenden Filme wurden bei 4,2 °K aufgedampft. Meßtemperatur ist 1,6 °K.

In Abb. 6 sind als Beispiele einige Tunnelspektren von unterschiedlich dicken Aluminium-, Indium- und Bleifilmen dargestellt. Die Darstellung der Spektren ( $dI/dU$ ) im Spannungsbereich zwischen -2 und +2 meV wurde dabei entsprechend der Ableitung der berechneten Strom-Spannungs-

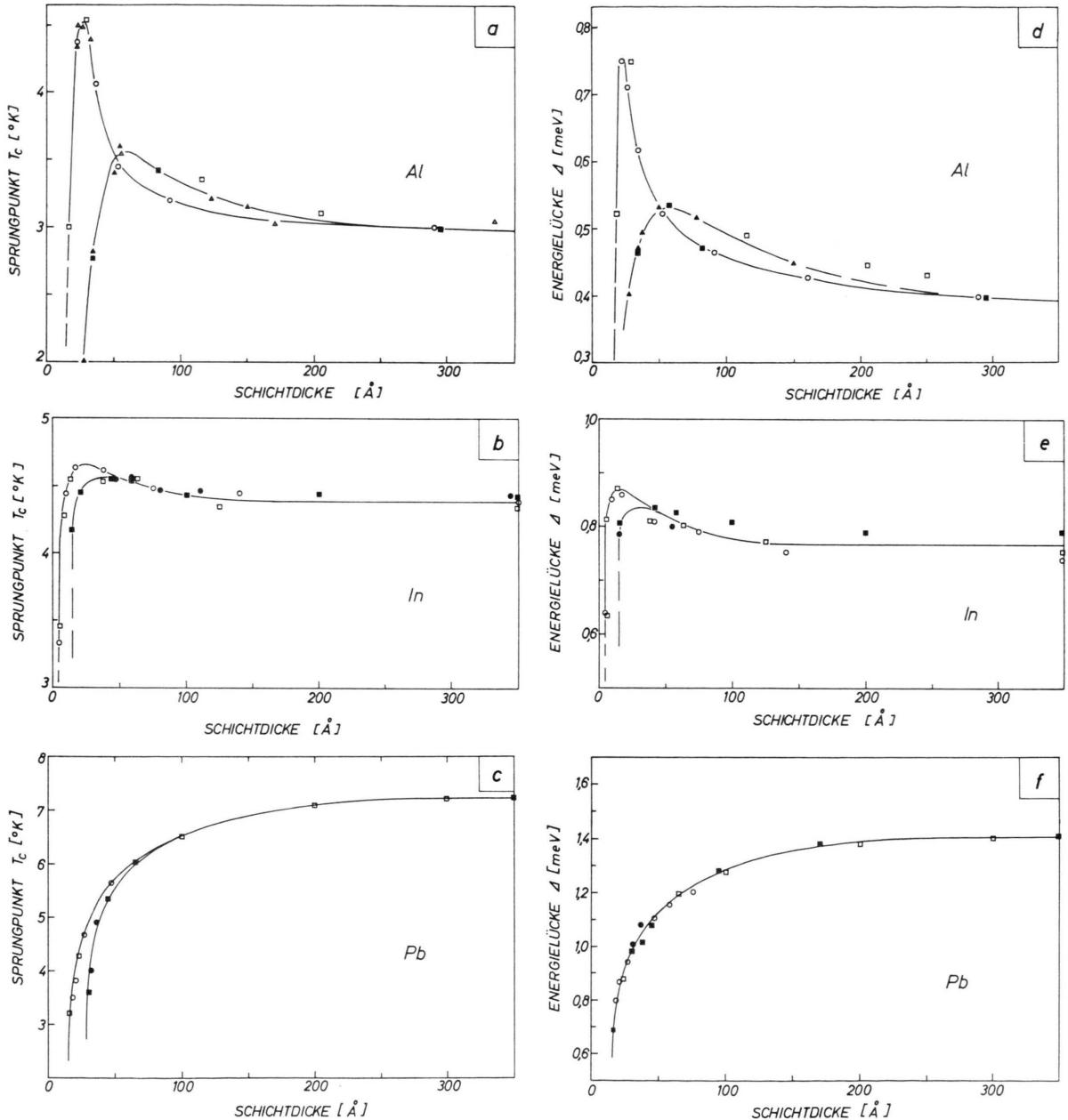


Abb. 7. Übergangstemperaturen und Energiedichten von Aluminium, Indium und Blei in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Supraleiter. Die Energiedichten sind bei 1,6 °K gemessen. Die Schichtdickenabhängigkeit bei SiO-Unterlage (offene Zeichen) unterscheidet sich von der bei Naphthalin-Unterlage (geschlossene Zeichen). Kondensationstemperatur 4,2 °K.

charakteristik in Abb. 4 gewählt. Die Auswertung aller gemessenen Spektren und Übergangskurven  $R(T)$  liefert die in Abb. 7 dargestellte Schichtdickenabhängigkeit der Energielücke  $\Delta(d)$  und der Übergangstemperatur  $T_c(d)$ .

Die Abb. 7 a bis f liefern die folgenden experimentellen Befunde:

1. Die Schichtdickenabhängigkeit der Energielücken  $\Delta(d)$  und der Übergangstemperaturen  $T_c(d)$  sind für die jeweils untersuchten Supraleiter ähnlich. Sie können oberhalb  $d_{kr} + 30 \text{ \AA}$  entsprechend Gl. (3) mit  $\beta(\text{Al}) = 3,4$ ;  $\beta(\text{In}) = 4,2$  und  $\beta(\text{Pb}) = 4,5$  ineinander transformiert werden.
2. Es existiert eine Mindestschichtdicke  $d_{kr} [T_c(d_{kr}) = 0]$  für den Einsatz der elektrischen Leitfähigkeit und der Supraleitung. Die Werte von  $d_{kr}$  sind in Tab. 1 angegeben.
3. Bei Aluminium und Indium existiert eine maximale Übergangstemperatur  $T_c^{\max}$  und eine maximale Energielücke  $\Delta^{\max}$  bei einer charakteristischen Schichtdicke  $d(T_c^{\max}) = d(\Delta^{\max})$ .  $T_c^{\max}$ ,  $\Delta^{\max}$  und die zugehörigen Schichtdicken sind in Tab. 2 angegeben.
4. Außer von den Metallen (Al, In, Pb) sind  $d_{kr}$ ,  $T_c^{\max}$ ,  $\Delta^{\max}$  und  $d(T_c^{\max})$  von der Unterlage (SiO bzw. Naphthalin) abhängig (s. Tabelle 1 und 2).
5. Der Anstieg von  $T_c$  bzw.  $\Delta$  von 0 auf  $T_c^{\max}$  bzw.  $\Delta^{\max}$  zwischen  $d_{kr}$  und  $d(T_c^{\max})$  erfolgt bei Aluminium und Indium in einem Schichtdickenintervall von maximal 30 Å.
6. Bei Aluminium und Indium nehmen  $T_c$  und  $\Delta$  mit zunehmender Schichtdicke von  $d(T_c^{\max})$  an stetig ab und nähern sich asymptotisch ihrem Endwert [siehe  $T_c(350 \text{ \AA})$  in Tabelle 2]. Bei Blei dagegen nehmen  $T_c$  und  $\Delta$  von Null an (bei  $d = d_{kr}$ ) stetig zu und nähern sich – ohne daß sie dabei ein Maximum durchlaufen – mit zunehmender Schichtdicke ihrem Endwert  $T_c(350 \text{ \AA})$  bzw.  $\Delta(350 \text{ \AA})$ .
7. Die Übergangstemperaturen der dicken Schichten [ $T_c(350 \text{ \AA})$ ] von Aluminium und Indium sind

gegenüber den  $T_c(\text{Kristall})$ -Werten der aus der Schmelze hergestellten Materialien<sup>18</sup> stark erhöht. Bei Blei bleiben die  $T_c$ -Werte unverändert (siehe Tabelle 2).

## 4.2 Die Tunnelspektren

In Abb. 8 sind die Tunnelspektren für jeweils verschiedene dicke Aluminium-, Indium- und Bleischichten auf Naphthalin-Unterlage (Abb. 8 a bis c) bzw. auf SiO-Unterlage (Abb. 8 d bis f) im Bereich von  $-20 \text{ meV}$  bis  $+20 \text{ meV}$  dargestellt. In diesem Energiebereich sind die Phononen der Supraleiter beobachtbar sowie die Effekte, die durch Quantisierung der Elektronen- und Phononenenergien zu stehen kommen. Die Tunnelspektren sind dabei in der Form  $dU/dI$  als Funktion von  $U$  aufgenommen im Gegensatz zu den bis jetzt beschriebenen Spektren  $dI/dU$  als Funktion von  $U$ . Während die Auftragungsart  $dI/dU$  für die Energielückenbestimmung am besten geeignet ist, ist für die hochempfindliche Messung des Tunnelspektrums im ganzen Energiebereich mit Ausnahme von  $|eU| < |\Delta_1 + \Delta_2|$  die Messung des differentiellen Widerstands  $dU/dI$  vorzuziehen. Alle Spektren beginnen dann bei  $|eU| = |\Delta_1 + \Delta_2|$ , da im Bereich zwischen  $-(\Delta_1 + \Delta_2)$  und  $\Delta_1 + \Delta_2$  die Ableitung  $dU/dI$  (wegen  $dI/dU \approx 0$ ) unendlich groß wird.

Bei den dünnsten Aluminium-, Indium- und Bleifilmen der Abb. 8 a – f tritt eine Tunnelanomalie auf. Es handelt sich dabei um eine starke Erhöhung des Tunnelwiderstands  $dU/dI$  im Vergleich zu dem Verlauf des Tunnelspektrums, das sich mit BCS-Zustandsdichten ergibt [z. B. „dicker“ Aluminiumfilm ( $150 \text{ \AA}$ ) in Abb. 8 a].  $dU/dI$  ist bei Filmdicken  $d \approx d_{kr}$  im Bereich von 2 bis 5 meV gegenüber dem Tunnelwiderstand bei „dicken Schichten“ um 20 bis 30% erhöht.

Bei geringer Schichtdickenzunahme (ca.  $30 \text{ \AA}$ ) verschwindet die Tunnelanomalie, und das Spektrum des jeweils dünnsten Films geht in das bekannte materialspezifische Tunnelspektrum über. Die Spek-

Metall-film	Film-Unterlage				SiO, Quarz	
	SiO $T_c^{\max}$	$d(T_c^{\max})$	Naphthalin $T_c^{\max}$	$d(T_c^{\max})$	Naphthalin $T_c(d=350 \text{ \AA})$	$T_c(\text{K})$ <sup>18</sup>
Al	4.6 °K	30 Å	3.6 °K	60 Å	3.0 °K	1.2 °K
In	4.65 °K	25 Å	4.55 °K	45 Å	4.4 °K	3.4 °K
Pb	7.2 °K	300 Å	7.2 °K	300 Å	7.2 °K	7.2 °K

Tab. 2. Maximale Übergangstemperaturen  $T_c^{\max}$  und zugehörige Schichtdicken  $d(T_c^{\max})$  sowie Übergangstemperaturen der dicken Filme  $T_c(d=350 \text{ \AA})$  und des kristallinen Materials  $T_c(\text{K})$ .

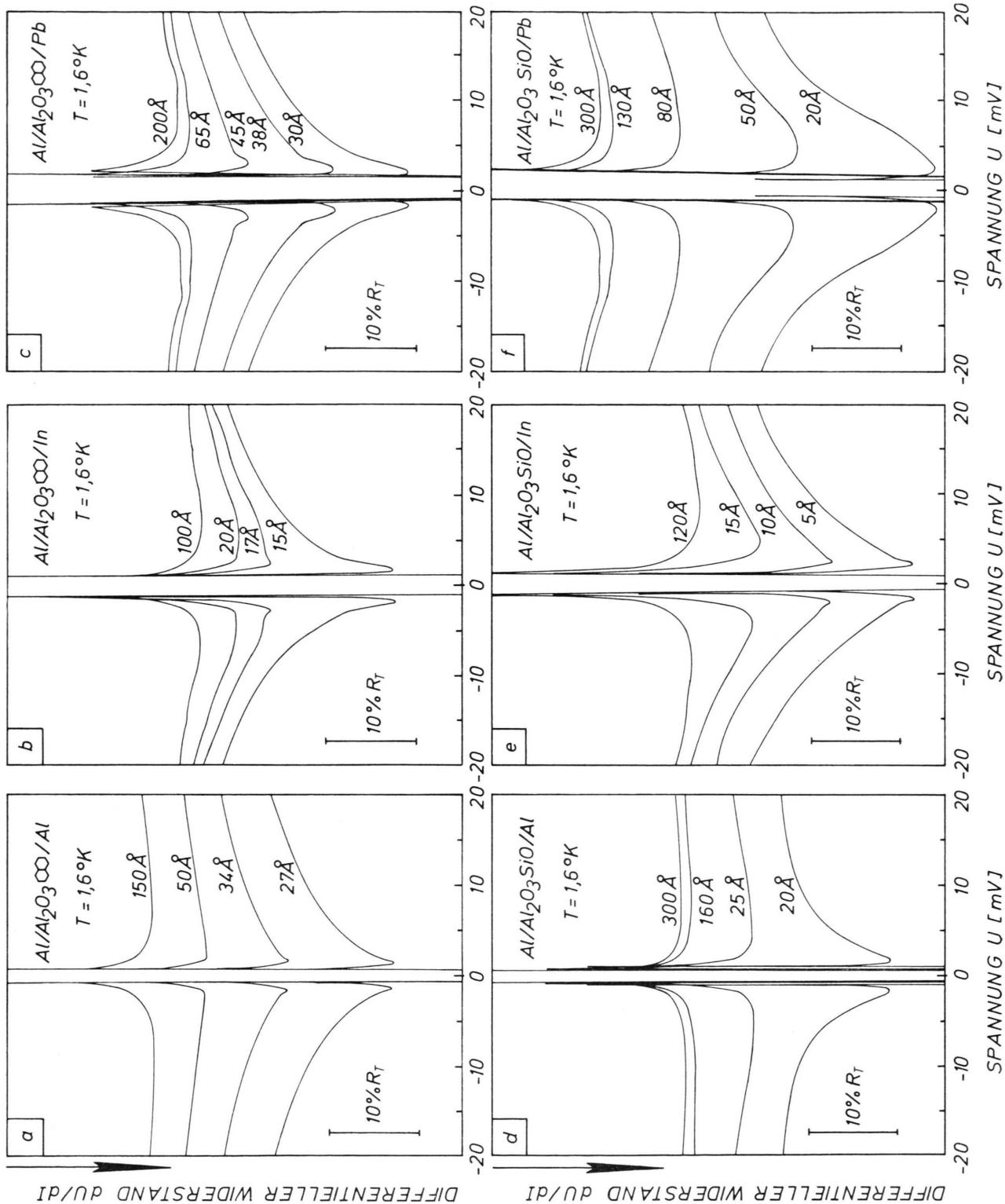


Abb. 8. Tunnelspektren von  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  I/SL (I = Naphthalin,  $\text{SiO}$ ; SL = Aluminium, Indium, Blei) in Abhängigkeit von der (an den Spektren angegebenen) Schichtdicke der Supraleiter SL. Der Ordinatenmaßstab  $dU/dI$  ist linear. Die Einheit ist auf den Tunnelwiderstand  $R_T = dU/dI$  bei  $30 \text{ mV}$  normiert und in den Spektren angegeben. Die Meßtemperatur ist  $T = 1,6^\circ\text{K}$ . Die Kondensation (und Oxydation) der Materialien erfolgte bei den in Abb. 7 angegebenen Temperaturen.

tren verschieben sich dabei zu kleineren Tunnelwiderständen.

Die in diesen Experimenten gefundene Tunnelanomalie ist *temperaturunabhängig*. Sie unterscheidet sich grundlegend von dem äußerlich ähnlichen, *temperaturabhängigen* Effekt von Zeller und Giaever<sup>19</sup>, die in ihren Experimenten *isolierte* Zinnteilchen (Durchmesser 50–200 Å) in die Tunnelbarriere einbauten.

Blei und Indium zeigen außer der Tunnelanomalie und den starken Strukturen, die durch die Energiefüllungen hervorgerufen werden, bei dicken Schichten (ab etwa 100 Å) jeweils eine weitere schwache Struktur, die durch die charakteristischen Pb- bzw. In-Phonenen<sup>20, 21</sup> hervorgerufen werden. Diese Struktur ist bei den Spannungen  $U = \pm 14$  meV in Abb. 8 b und e und bei  $U = \pm 11$  meV in Abb. 8 c und f in den Tunnelspektren der dicksten Filme zu erkennen. Zu dünnen Schichten hin verschwindet diese Struktur vollständig.

## 5. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

### 5.1 Die Phononen- und Elektronenzustände in extrem dünnen Filmen, Size Quantization

Extrem dünne Metallfilme sind auf Grund des statistischen Filmwachstums aus vielen Körnchen unterschiedlicher Größe zusammengesetzt<sup>22</sup>. Die geringe Anzahl von Leitungselektronen in den Körnchen sowie die kleinen räumlichen Dimensionen verursachen – im Gegensatz zur unendlich ausgedehnten Materie – eine Quantisierung der Elektronen- und Phonenzustände.

Für die Phononenwellenvektoren  $k_z$  in Richtung senkrecht zur Filmebene gilt:

$$k_z = n \pi/d \quad \text{mit} \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots \pm d/a. \quad (7)$$

Dabei ist  $a$  der Atomabstand. Die entsprechenden Phononenenergien sind damit ganzzahlige Vielfache einer Minimalphononenenergie  $\hbar \omega_{\min} = \hbar c \pi/d$ .  $c$  ist die Schallgeschwindigkeit. Nur diese diskreten Phononen sind für eine Wechselwirkung mit den Elektronen verfügbar. Die mit den Schallgeschwindigkeiten der Supraleiter<sup>23</sup> berechneten Werte für die Minimal-Phonenenergien sind in Tab. 3 angegeben.

Der Abstand der diskreten Elektronenzustände ergibt sich aus der Fermi-Energie  $E_F$  und der Anzahl  $N_i$  der Elektronen in den einzelnen Körnchen i.  $E_F$

Tab. 3. Minimalphononenenergie  $\hbar \omega_{\min}$  (in meV) für longitudinale und transversale Phononen in Abhängigkeit von der Filmdicke  $d$  (in Å).

$\hbar \omega_{\min}$ (meV)	longitudinal	transversal
Al	$130/d$	$65/d$
In	$50/d$	$15/d$
Pb	$40/d$	$15/d$

von Al-, In- und Pb-Filmen liegt bei etwa 2 eV<sup>15</sup>.  $N_i$  ergibt sich aus der Größe der Körnchen zusammen mit dem Atomabstand und der Zahl der Leitungselektronen pro Atom<sup>24</sup>. Für eine einfache Modellrechnung betrachten wir die Körnchen als runde Scheiben mit Durchmesser  $\Phi_i$  und einheitlicher Dicke  $d$ . Ferner gehen wir davon aus, daß die Elektronenzustände gleichmäßig zwischen Null und der Fermi-Energie verteilt sind. Unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips erhält man dann für die Abstände der diskreten Elektronenzustände:

$$\delta_i = 2 E_F / N_i = 300 \text{ eV} / d \Phi_i^2. \quad (8)$$

In Tab. 4 sind für die relevanten Größen der Scheiben (Körnchen) die Werte von  $\delta$  in meV angegeben. Ein Vergleich von Tab. 3 mit 4 zeigt, daß sich die Energieabstände der diskreten Phononen- und Elektronenzustände qualitativ um eine Größenordnung unterscheiden.

Tab. 4. Energieabstände  $\delta$  (in meV) der diskreten Elektronenzustände in Abhängigkeit von den Korngrößen innerhalb eines Films nach Gleichung (8).

$\delta$ (meV)	Dicke $d$ der Scheiben (Körnchen)					
		10 Å	20 Å	30 Å	40 Å	50 Å
Ausdehnung $\Phi$						
10 Å	$3000/d$	300	--	--	--	--
20 Å	$750/d$	75	37,5	--	--	--
30 Å	$333/d$	33	16,5	11,2	--	--
40 Å	$188/d$	19	9,5	6,4	4,8	--
50 Å	$120/d$	12	6	4	3	2,4

### 5.2 Einfluß der Quantisierung der Phonenzustände auf das Tunnelspektrum

Bei den beschriebenen Tunnelexperimenten werden aus dem supraleitenden Aluminium 1 in den untersuchten Supraleiter 2 Quasiteilchen injiziert, die dort relaxieren und unter Aussendung eines Phonons der Mindestenergie  $\hbar \omega = 2 \Delta_2$  zu Cooper-Paaren rekombinieren. Die Übergangswahrscheinlichkeit für diese Prozesse ist direkt proportional zu

der Phononenzustandsdichte  $F(\omega)$  bei den benötigten Phononenenergien<sup>25</sup>. Ist  $F(\omega) = \text{Null}$ , dann können die Quasiteilchen weder relaxieren noch rekombinieren. Die Besetzung der Quasiteilchenzustände entspricht dann nicht mehr dem thermischen Gleichgewicht, denn es sind stationär mehr Quasiteilchenanregungszustände besetzt als der Temperatur des Supraleiters entspricht. Dieser Sachverhalt wirkt sich auf den Tunnelstrom, die Übergangstemperatur und die Energielücke des Supraleiters aus.

Als Konsequenz für den Tunnelstrom ergibt sich, daß die in den Supraleiter 2 tunnelnden Elektronen nach Auffüllen der freien Zustände den weiteren Fluß des Tunnelstroms blockieren (siehe Abb. 9 a), was eine Erhöhung des Widerstandes  $dU/dI$  bedeutet. Entsprechend der Minimalphononenenergie  $\hbar\omega_{\min}$  setzt die Rekombination bei  $eU_{\min} = \frac{1}{2}\hbar\omega_{\min} + \Delta_1$  ein ( $\Delta_1$  ist die Energielücke des bei  $300\text{ }^{\circ}\text{K}$  kondensierten Al-Films). Es kann nun stationär ein Tunnelstrom fließen, da im Supraleiter 2 die jetzt erreichten Quasiteilchenzustände durch Rekombination entvölkert werden. Mit dem Einsatz der Relaxation bei  $eU = \hbar\omega_{\min} + \Delta_1 + \Delta_2$  ( $\Delta_2$  ist die Energielücke des untersuchten dünnen Supraleiters) tritt eine weitere Erhöhung des Tunnelstroms auf. Auf

Grund unterschiedlicher Schichtdicken in einzelnen Filmbereichen ergibt sich eine Verteilung der minimalen Phononenenergien. Dieses Quasikontinuum führt zu einer Ausschmierung der Minima im Tunnelstrom.

Mit den in Tab. 3 angegebenen Phononenenergien läßt sich der Bereich, in dem die Tunnelanomalie zu erwarten ist, abschätzen. Bei  $30\text{ \AA}$  dicken Al-, In- und Pb-Filmen setzt der Strom im Mittel bei  $eU = \Delta_1 + \Delta_2 + 2\text{ meV}$  ( $\approx 3$  bis  $4\text{ meV}$ ) ein. Bei dünneren Schichten erhält man wegen der  $1/d$ -Abhängigkeit der minimalen Phononenfrequenz höhere Werte, bei dickeren Schichten sind die Werte entsprechend niedriger. Diese Abhängigkeit wird qualitativ durch die Tunnelspektren bestätigt.

### 5.3 Einfluß der Quantisierung der Elektronenzustände auf das Tunnelspektrum

Die diskreten Elektronenzustände der Körnchen, aus denen sich die dünnten Metallfilme zusammensetzen, sind bei  $T = 0$  bis zur Fermi-Energie  $E_F$  besetzt. Sie liegen in einem einfachen Modell im Abstand von ganzzahligen Vielfachen von  $\delta$  oberhalb und unterhalb von  $E_F$ . Den unterschiedlich großen Körnchen (i) [siehe Gl. (8)] entsprechen unter-

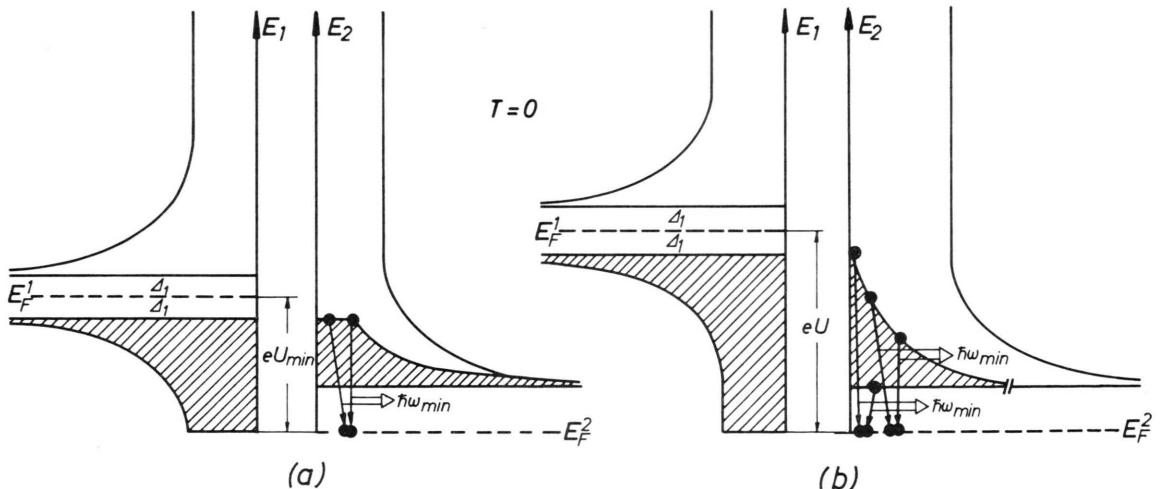


Abb. 9. Modell zur Tunnelanomalie infolge der quantisierten Phononenzustände in extrem dünnen Supraleitern. Es sind die BCS-Zustandsdichten nach Gl. (4) und die Besetzung der Zustände (schraffiert) beim Tunneln zwischen einem dicken 1 und einem extrem dünnen 2 Supraleiter angegeben. — Bei Energien  $eU < \frac{1}{2}\hbar\omega_{\min} + \Delta_1$  können die durch den Tunneleffekt besetzten Quasiteilchen-Anregungszustände wegen der unterhalb der Phononenfrequenz  $\omega_{\min}$  stark reduzierten Phononenzustandsdichte bei dünnen Filmen nur sehr langsam an die untere Bandkante relaxieren. Die Rekombination zu Cooperpaaren ist ebenfalls sehr schwach. Stationär werden deshalb die Quasiteilchen-Anregungszustände im Supraleiter 2 über die thermische Gleichgewichtsbesetzung hinaus besetzt (siehe Abbildung 9 a). Mit abnehmender Zahl der freien Anregungszustände erhöht sich der Tunnelwiderstand  $dU/dI$ . Sobald die Energie  $eU = eU_{\min} = \frac{1}{2}\hbar\omega_{\min} + \Delta_1$  erreicht ist, können zwei Quasiteilchen in der in Abb. 9 a angegebenen Weise rekombinieren, der Tunnelstrom setzt ein. Ab  $eU = \hbar\omega_{\min} + \Delta_1 - \Delta_2$  können alle Quasiteilchen rekombinieren (siehe Abb. 9 b), die stationäre Besetzung nimmt im Vergleich zu Abb. 9 a stark ab, und der Tunnelwiderstand normalisiert sich.

schiedlich große Energieabstände  $\delta_i$ , so daß sich für den gesamten Film eine quasikontinuierliche Verteilung der Zustände symmetrisch zur Fermi-Energie ergibt. Bei einer geraden Anzahl von Elektronen in den Teilschichten ist eine vollständige Paarung der Elektronen möglich. Das Fermi-Niveau fällt dann genau in die Mitte zwischen den letzten besetzten und den ersten leeren Zustand<sup>26</sup>. Die Lage der Zustände in bezug auf das Fermi-Niveau  $E_F$  wird in diesem Fall beschrieben durch

$$E_i = \pm \frac{1}{2} (2n+1) \delta_i, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, N_i. \quad (9)$$

Für die Berechnung der Elektronenzustandsdichte  $N_N(E)$  und  $N_S(E)$  dieser dünnen Filme wurde eine Gauß-Verteilungsfunktion für die Scheibenausdehnung  $\Phi_i$  angesetzt und berücksichtigt, daß aus Stabilitätsgründen der Durchmesser  $\Phi$  der Scheiben immer größer ist als die Dicke  $d$ . Mit den Gl. (8) und (9) wurde die Verteilung der Elektronen-Energiezustände bestimmt. Die daraus ermittelten Zustandsdichten  $N_N(E)$  und  $N_S(E)$  für Normalleiter und Supraleiter sind für verschiedene Schichtdicken in Abb. 10 dargestellt.

Die Elektronenzustandsdichte  $N_N(E)$  von dünnen normaleitenden Filmen mit einer Verteilung von diskreten Elektronenzuständen unterscheidet sich an der Fermi-Energie  $E_F$  erheblich von der in diesem Energienbereich konstanten Elektronenzustandsdichte dicker Filme. Charakteristisch für die veränderte Verteilung ist die zunehmende Verarmung der Elektronenzustände an der Fermi-Energie beim Übergang zu dünneren Filmen. Die Supraleiter-Zustandsdichte  $N_S(E)$ , die die Zustandsdichte des normalleitenden Films als Faktor enthält [siehe Gl. (4)], wird dadurch ebenfalls bei kleinen Energien abgesenkt.

Die Schichtdickenabhängigkeit der Zustandsdichten, die sich aus dem verwendeten einfachen Modell ergibt, zeigt bereits alle charakteristischen Züge der in der Abb. 8 dargestellten Tunnelspektren der dünnen Filme.

Die Übereinstimmung der Rechnung für die 20 Å dicken Scheiben mit dem Verlauf von  $dU/dI$  der dünnsten Blei-, Aluminium- und Indiumschichten ist fast quantitativ. Die Ausdehnung ist übereinstimmend etwa 20 meV, die Absenkung von  $N_S(E)$  ist mit theoretisch fast 100% gegenüber den experimentellen Werten von 20–30% zu hoch, weil in der Rechnung die Kopplung der zusammenhängenden

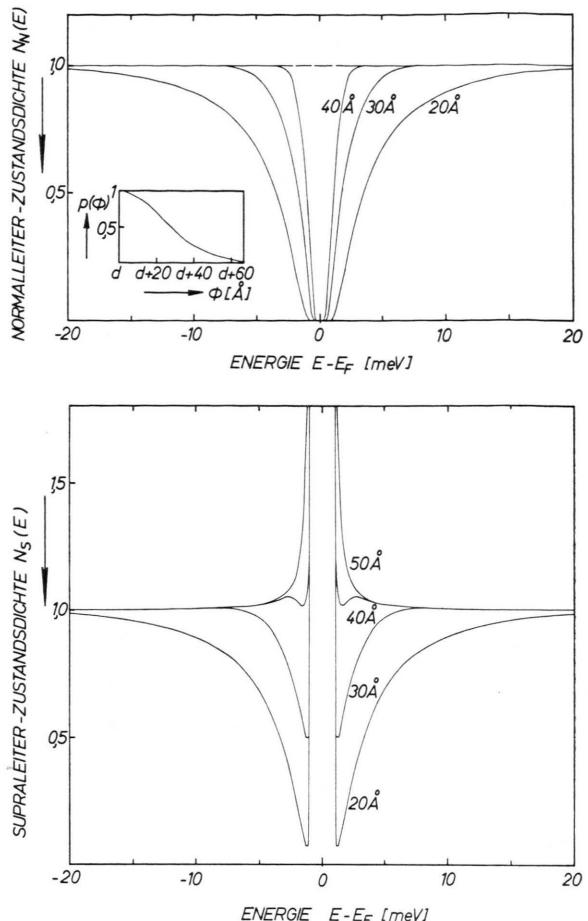


Abb. 10. Einfluß der Quantisierung der Elektronenzustände auf die Normalleiter-Zustandsdichte  $N_N(E)$  und auf die Supraleiter-Zustandsdichte  $N_S(E)$  im Bereich der Fermi-Energie  $E_F$  bei dünnen Filmen. — Die normierten Zustandsdichten  $N_N(E)$  wurden für verschiedene dicke Schichten (siehe Dickenangabe in der Abbildung) mit den Gl. (8) und (9) berechnet unter Annahme der in der Abbildung angegebenen Verteilungsfunktion  $p(\Phi)$ .  $\Phi$  ist dabei die Ausdehnung der Scheiben (Körnchen). Innerhalb eines Films wurde die Dicke  $d$  der Scheiben als konstant angenommen.  $N_N(E)=1$  entspricht der an der Fermi-Grenze konstanten Zustandsdichte eines dicken Metallfilms (siehe unterbrochene Linie). — Aus Gl. (4) erhält man mit  $N_N(E)$  und  $\Delta = 1$  meV die Zustandsdichte  $N_S(E)$ . Ab 50 Å Schichtdicke ergeben sich mit zunehmender Schichtdicke keine weiteren Veränderungen in der Zustandsdichte.

Scheiben (Körnchen) nicht berücksichtigt wurde. Die Anomalie in der Zustandsdichte verschwindet übereinstimmend mit dem Experiment sehr schnell bei einer Schichtdickenvariation von etwa 30 Å, und es stellt sich das materialabhängige Tunnelspektrum ein (in der Rechnung BCS-Supraleiter), das bei weiterer Schichtdickenvariation unverändert bleibt. In einem Zwischenbereich liefert unsere Modellrech-

nung eine zusätzliche Struktur. Die Zustandsdichte  $N_S(E)$  bei 40 Å dicken Scheiben durchläuft in Abb. 10 neben dem Minimum noch ein Maximum. Diese Struktur wird in den Experimenten bei SiO-Unterlage nicht beobachtet.

*Die Diskussion des Einflusses der Quantisierung der Phononen- und der Elektronenzustände ergab, daß beide Effekte bei dünnen Filmen im Tunnelpektrum in Erscheinung treten und für die Tunnelanomalie in den Spektren der Abb. 8 verantwortlich gemacht werden können. Die Tatsache, daß die Phonenzustände der Unterlage in einem bestimmten Ausmaß auch an die supraleitenden dünnen Filme ankoppeln, macht es wahrscheinlich, daß die Relaxations- und Rekombinationszeiten zu schwach beeinflußt werden, um diese starke Tunnelanomalie hervorzurufen. Im Gegensatz dazu führt die Veränderung der Elektronenzustände direkt zu einer Änderung der Supraleitungs-Zustandsdichte  $N_S(E)$ , und man findet schon bei einer einfachen Modellrechnung eine sehr gute Übereinstimmung mit den Tunnelpektralen. Die Frage, welcher der beiden Einflüsse dominierend ist, kann endgültig nur durch weitere Experimente geklärt werden. Geeignet dazu sind Messungen der Relaxations- und Rekombinationszeiten und des Normalleiter-Normalleiter-Tunnelpektrums.*

#### 5.4 Energielücken und Übergangstemperaturen

Die Schichtdickenabhängigkeit der Übergangstemperatur  $T_c$  und der Energiedifferenz  $\Delta$  in Abb. 7 wird getrennt für den Bereich unterhalb  $d(T_c^{\max})$  und für den Bereich oberhalb  $d(T_c^{\max})$  diskutiert.

Im ersten Bereich [ $d_{kr} < d < d(T_c^{\max})$ ] entspricht der steile Anstieg von  $T_c$  und  $\Delta$  (bei Al und In) dem von Strongin und Mitarbeitern<sup>26</sup> auf Grund der Quantisierung von Elektronenzuständen in dünnen Filmen berechneten Verlauf. Sie finden, daß bei Vergrößerung eines kritischen Teilchenvolumens um den Faktor zwei (das entspricht einer Verkleinerung der Energieabstände  $\delta$  um den Faktor zwei)  $T_c$  und  $\Delta$  von Null auf  $T_c^{\max}$  und  $\Delta^{\max}$  ansteigen.

Die kritische Schichtdicke  $d_{kr}$  dieser Filme wird nicht durch das Zusammenwachsen der supraleitenden Körnchen<sup>27</sup>, sondern durch den Einsatz der Supraleitung in den Körnchen beim Erreichen des kritischen Kornvolumens bestimmt.

Der Bereich oberhalb  $d(T_c^{\max})$  wird von dem Einfluß der Oberflächen beherrscht. Die Phononen- und Elektronenzustände der inneren Oberfläche, die

im Kontakt mit der Unterlage steht und der äußeren Oberfläche, die sich im Vakuum befindet, sind von einander verschieden. Sie unterscheiden sich wesentlich von denen im Innern des Films. Das führt zu unterschiedlichen Wechselwirkungen und damit zu Änderungen von  $T_c$  und  $\Delta$ <sup>5,28</sup>. Die Oberflächenwechselwirkungen werden auf Grund der starken Überlappung der Cooper-Paare über den ganzen Film ausgemittelt. In der folgenden Rechnung wird der Einfluß der inneren und äußeren Oberfläche zusammengefaßt, und es ergibt sich für die mittlere Elektron-Phonon-Kopplung:

$$\lambda = \frac{d-t}{d} \lambda_F + \frac{t}{d} \lambda_0 . \quad (10)$$

$\lambda_F$  und  $\lambda_0$  sind dabei die Kopplungskonstanten im Filminnern und an der Filmoberfläche;  $d$  ist die Filmdicke und  $t$  die Dicke des Oberflächenbereichs. Mit Gl. (1) ergibt sich damit für die Übergangstemperaturen  $T_c(d)$ :

$$T_c(d)/T_{cF} = \exp \left\{ \frac{1}{\lambda_F} \frac{t(\lambda_0 - \lambda_F)}{d + t(\lambda_0 - \lambda_F)} \right\} . \quad (11)$$

Die nach Gl. (11) gegebene Schichtdickenabhängigkeit wird durch die beiden Parameter  $\lambda_F$  und  $t(\lambda_0 - \lambda_F)$  bestimmt. Für  $t(\lambda_0 - \lambda_F) \ll d \lambda_F$  gilt:

$$T_c(d)/T_{cF} = \exp \{ k/d \} \\ \text{mit } k = t(\lambda_0 - \lambda_F)/\lambda_F^2 . \quad (12)$$

Die experimentell gefundenen Abhängigkeiten  $T_c(d)$  in Abb. 7 von Aluminium, Indium und Blei können mit Ausnahme eines kleinen Bereichs um die kritische Schichtdicke mit Gl. (12) beschrieben werden. Die sich aus der Anpassung der berechneten Abhängigkeit ergebenden Werte für  $\lambda_0$  bei vorgegebener Oberflächenbereich  $t = 20$  Å sind in Tab. 5 angegeben.

Tab. 5. Werte der Anpassung von Gl. (12) an die experimentelle Schichtdickenabhängigkeit der Übergangstemperatur  $T_c$  (Abbildung 7). Die Übergangstemperatur  $T_{cF}$  des dicken Films und die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante  $\lambda_0$  für den Oberflächenbereich (bei vorgegebener Oberflächendicke von  $t = 20$  Å) ergeben sich aus der Anpassung. Für  $\lambda_F$  wurden die berechneten Kopplungskonstanten<sup>29</sup> verwendet.

	$T_{cF}$ (°K)	$\lambda_F$ <sup>29</sup>	$\lambda_0$
Al	2.80	0.41	$0.53 \pm 0.02$
In	4.35	0.84	$0.91 \pm 0.02$
Pb	7.25	1.22	$0.80 \pm 0.20$

Die bei den dicksten Filmen gemessenen Werte von  $T_c$  und  $\Delta$  unterscheiden sich noch von denen des

kristallinen Materials. Die kondensierten Metallionen sind gegenüber den Ionen im kristallinen Material wesentlich lockerer gepackt und besitzen viele innere Oberflächen. Im Mittel wird durch die Schwächung der Bindungs Kräfte das Phononenspektrum zu niederen Frequenzen verschoben<sup>29</sup>. Diese „Phonenaufweichung“ bewirkt wegen der Gewichtung des Phononenspektrums  $F(\omega)$  mit  $1/\omega$  eine Erhöhung von  $T_c$  und  $\Delta$  [siehe Gl. (1) und (2)]. Die experimentell gefundenen  $T_c$ -Erhöhungen [siehe Tab. 2:  $T_c(350 \text{ \AA})/T_c(\text{Kristall})$ ] von Aluminium, Indium und Blei um die Faktoren 2,5; 1,3 und 1 im Ver-

gleich zum kristallinen Material stehen in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den quantitativen theoretischen  $T_c$ -Berechnungen von Garland und Mitarbeitern<sup>29</sup>, die für das Verhältnis  $T_c(\text{Film})/T_c(\text{Kristall})$  die Werte 2,3; 1,2 und 1 erhielten, indem sie nur die Änderungen im Phononenspektrum berücksichtigten, die sich durch die Gitterstörung bei abschreckender Kondensation ergeben.

Herrn Dr. U. Ostertag sowie Herrn Dr. K. Laßmann danken wir für wertvolle Anregungen und Diskussionen. Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

- <sup>1</sup> J. M. Dickey u. A. Paskin, Phys. Rev. Letters **21**, 1441 [1968].
- <sup>2</sup> A. Rothwarf, Physics Letters **30 A**, 55 [1969].
- <sup>3</sup> V. N. Lutskii, Phys. Stat. Sol. (a) **1**, 199 [1970].
- <sup>4</sup> J. Bardeen, L. N. Cooper u. J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 [1957].
- <sup>5</sup> V. L. Ginzburg, Physics Letters **13**, 101 [1964]; V. L. Ginzburg u. D. A. Kirzhnits, Exp. Theor. Phys. **46**, 397 [1964].
- <sup>6</sup> W. Buckel u. R. Hilsch, Z. Physik **138**, 109 [1954]; Z. Physik **131**, 420 [1952].
- <sup>7</sup> M. Strongin u. O. F. Kammerer, J. Appl. Phys. **39**, 2509 [1968].
- <sup>8</sup> U. Ostertag, Phys. Stat. Sol. (b) **51**, 547 [1972].
- <sup>9</sup> U. Ostertag, Dissertation, Stuttgart 1972.
- <sup>10</sup> H. Mayer, Physik dünner Schichten, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1950, S. 293.
- <sup>11</sup> O. S. Heavens, Optical Properties of Thin Films, Dover Publications, Inc. New York 1965, S. 156.
- <sup>12</sup> J. G. Adler u. J. E. Jackson, Rev. Sci. Instrum. **37**, 1049 [1966].
- <sup>13</sup> W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 [1968].
- <sup>14</sup> W. Buckel, Supraleitung, Physik Verlag, Weinheim 1972, S. 62.
- <sup>15</sup> J. Gromer, Dissertation, Stuttgart 1974.
- <sup>16</sup> M. Strongin, O. F. Kammerer, J. Crow, R. S. Thompson u. H. L. Fine, Phys. Rev. Letters **20**, 922 [1968].
- <sup>17</sup> W. Buckel, Supraleitung, l.c.<sup>14</sup>, S. 185.
- <sup>18</sup> W. Buckel, Supraleitung, l.c.<sup>14</sup>, S. 20.
- <sup>19</sup> I. Giaever u. H. R. Zeller, Phys. Rev. Letters **20**, 1504 [1968]; H. R. Zeller u. I. Giaever, Phys. Rev. **181**, 789 [1969].
- <sup>20</sup> J. G. Adler u. J. S. Rogers, Phys. Rev. Letters **10**, 217 [1963].
- <sup>21</sup> J. M. Rowell in Tunneling Phenomena in Solids, Herausgeber E. Burstein und S. Lundqvist, Plenum Press, New York 1969, S. 173.
- <sup>22</sup> R. E. Thun in Physics of Thin Films, Academic Press, New York, London, **1**, 187 [1963]; C. A. Neugebauer, **2**, 1 [1964].
- <sup>23</sup> D'Ans. Lax, Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, Springer-Verlag, Berlin 1967, **1**, S. 80.
- <sup>24</sup> D. C. Larson in Physics of Thin Films, Academic Press, New York **6**, 135 [1971].
- <sup>25</sup> A. Rothwarf, Phys. Rev. Letters **23**, 468 [1969].
- <sup>26</sup> M. Strongin, R. S. Thompson, O. F. Kammerer u. J. E. Crow, Phys. Rev. **B1**, 1078 [1970].
- <sup>27</sup> D. Gottschalk, R. Hilsch u. D. Korn, Z. Physik **244**, 245 [1971].
- <sup>28</sup> L. N. Cooper, Phys. Rev. Letters **6**, 689 [1961]; W. Silvert u. L. N. Cooper, Phys. Rev. **141**, 336 [1966].
- <sup>29</sup> J. W. Garland, K. H. Bennemann u. F. M. Müller, Phys. Rev. Letters **21**, 1315 [1968].