

# Eigenschaften von Tunnelkontakten auf den fünfwertigen supraleitenden Übergangsmetallen Nb, Ta und V

K. Gärtner und A. Hahn

Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der Ruhr-Universität Bochum

(Z. Naturforsch. 31 a, 861–871 [1976]; eingegangen am 31. Mai 1976)

*Properties of Tunneling Junctions on the Superconducting Transition-Metals Nb, Ta, and V*

Well-developed phonon-structures are observed on Ta/Ta-Oxid/Ag and Nb/Nb-Oxid/Ag tunneling junctions, if the conditions of oxidation are suitably chosen. These structures are analyzed according to McMillan's numerical program and the results are discussed. From the nonlinear current-voltage characteristics in the normal state, informations are obtained on the electronic structure of the semiconducting oxid presenting the barrier. Impurity concentration leading to a nonideal semiconductor gap in the oxid, seems to be largely reduced if oxidation is performed with low oxygen pressure.

## I. Einleitung

Das in<sup>1</sup> beschriebene Präparationsverfahren gestattete erstmalig, eine größere Anzahl wohldefinierter Tunnelkontakte an Massivmaterial der Übergangsmetalle Tantal und Niob herzustellen. Diese Kontakte sind auf einer glatten, aus der Schmelze des zu untersuchenden Metalls erstarrten Oberfläche aufgebaut. Die Tunnelbarriere wird durch eine dünne Oxidschicht gebildet, die durch thermische Oxidation des Metalls entstanden ist. Als Gegenelektrode dient eine dünne Silber-Aufdampfschicht. Wir berichten hier über experimentelle Ergebnisse, die wir durch Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie sowie deren 1. und 2. Ableitung an diesen Kontakten im supraleitenden und normalleitenden Zustand gewonnen haben.

In der Literatur wird allgemein die Auffassung vertreten<sup>2</sup>, daß die Präparation wohldefinierter, theoretischen Modellvorstellungen entsprechender Tunnelkontakte insbesondere an Niob und Vanadium extrem schwierig sei.

Besonders hohe Anforderungen an die Qualität des Kontakts ergeben sich dabei für eine quantitative Tunnelspektroskopie mit dem Ziel der Inversion der Eliashberg-Gleichungen<sup>3</sup> nach dem von McMillan und Rowell<sup>4, 5</sup> eingeführten numerischen Verfahren. Die bei charakteristischen Phononenenergien auftretenden Anomalien in der experimentell aus der differentiellen Leitfähigkeit bestimmten Tunnelzustandsdichte, im folgenden „Phononenstrukturen der Kennlinie“ genannt, sind nämlich im Gegensatz zum

Fall der stark koppelnden Supraleiter Pb und Hg nur von der Größenordnung Prozent und deshalb bei „schlechten“ Tunnelkontakten häufig nicht nachweisbar.

Aus Arbeiten von Shen<sup>6, 7</sup>, dem insbesondere für Niob die Präparation des bisher einzigen in der Literatur bekannten Kontaktes mit auswertbaren Phononenstrukturen gelang, ergibt sich dabei als wichtigste Forderung für die Herstellung „guter“ Kontakte eine extreme Sauberkeit der Übergangsmetalloberflächen, die durch langzeitiges Ausheizen im Ultrahochvakuum erreicht werden soll. Als extreme Maßnahme zur Optimierung des Ausgasens wird dabei z. B. die Überführung gelösten Kohlenstoffs in ausheizbares CO nach einem aufwendigen Rezept vorgeschlagen.

Im Gegensatz zu den dort geschilderten Vorstellungen fanden wir bei unseren Untersuchungen, daß die Einhaltung echter UHV-Bedingungen für die Präparation guter Kontakte nicht erforderlich ist. Vielmehr entscheidet über die Qualität des Tunnelkontaktes fast ausschließlich die zur Herstellung der Tunnelbarriere erforderliche Oxidation des Übergangsmetalls.

Wir berichten in den folgenden Abschnitten II und III über die systematische Änderung der Tunnel-Kennlinien in Richtung auf das ideale Verhalten, wenn die Oxidation bei reduziertem Sauerstoffdruck abläuft, und über die tunnelspektroskopischen Untersuchungen an Ta und Nb.

Im Verlauf der Untersuchungen wandte sich unser Hauptinteresse zwangsläufig der Frage zu, wie das die Tunnelbarriere bildende Oxid bezüglich seiner Elektronenstruktur zu beschreiben ist, und worin der Einfluß der Druckreduktion bei der Oxidation

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Hahn, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Bochum, Buscheystraße 1C/2. O.G., Postfach 2148, D-4630 Bochum-Querenburg.



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“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized 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.

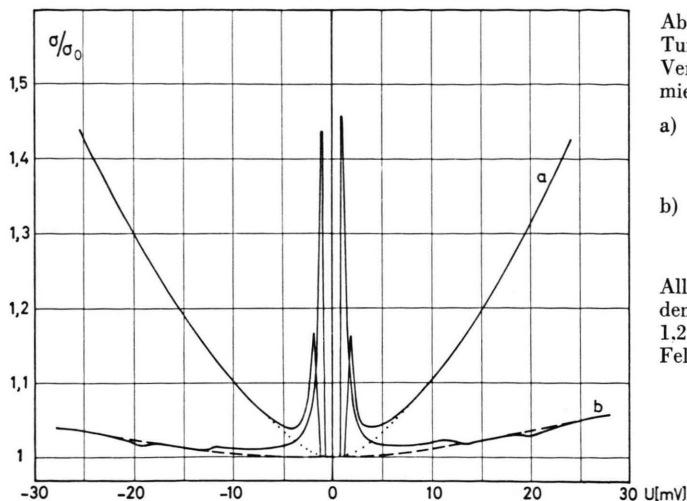


Abb. 1. Einfluß des Sauerstoffdruckes beim Entstehen der Tunnelbarriere auf die Kennlinie für zwei Ta/Ag-Kontakte. Verlauf der differentiellen Leitfähigkeit  $\sigma = dJ/dU$  ( $U$ ), normiert auf  $\sigma_0 = dJ/dU$  (0)

a) bei Oxidation mit  $O_2$  unter Normaldruck. Ausgezogene Kurve: Tantal supraleitend ( $H=0$ ). Punktierter Kurve: Tantal normalleitend ( $H>H_c$ );

b) bei Oxidation mit  $O_2$  unter reduziertem Druck ( $p \sim 1$  torr). Ausgezogene Kurve: Tantal supraleitend. Gestrichelte Kurve: Tantal normalleitend.

Alle hier und im folgenden wiedergegebenen Messungen wurden in einem abpumpbaren He IV-Bad-Kryostaten bei  $T = 1.2$  K durchgeführt. Normalleitung wurde durch eine äußeres Feld  $H \approx 7$  kG erzwungen. Zur direkten Messung von  $dU/dJ$  und  $d^2U/dJ^2$  diente eine Standardmodulationstechnik.

auf die Qualität der Kontakte besteht. Es liegt auf der Hand, daß die Klärung dieser Frage eine wesentliche Voraussetzung für eine systematische Weiterentwicklung der Tunnelbarrieren an Übergangsmetallen darstellt. Für eine erste Antwort erweist sich das Studium der Nichtlinearität der Strom-Spannungs-Kennlinie im normalleitenden Zustand des Kontakts als ein nützliches Werkzeug. Die Ergebnisse einer solchen Untersuchung werden in Abschnitt IV vorgestellt und in V zusammenfassend diskutiert.

## II. Systematische Änderungen der Kennlinie mit den Oxidationsbedingungen

Der bei der thermischen Oxidation zur Bildung der Tunnelbarriere herrschende Sauerstoffdruck hat entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften eines Übergangsmetall-Tunnelkontaktes. Der allgemeine, grobe Verlauf der differenzierten Strom-Spannungskennlinie ändert sich für die drei untersuchten Übergangselemente Ta, Nb und V in qualitativ gleicher Weise: Bei Reduzierung des Sauerstoffdruckes nähern sich die Kennlinien im Spannungsbereich oberhalb 5–10 mV dem ohm'schen Verhalten des idealen Tunnelkontaktes. Dieser Spannungsbereich ist für die vergleichende Beurteilung verschiedener Kontakte deshalb besonders geeignet, weil sich so weit oberhalb der Energielücke die im normalleitenden und supraleitenden Zustand gemessenen Kennlinien in ihrem generellen Verlauf kaum unterscheiden. Außerdem liegen in diesem Spannungsbereich auch die gesuchten Phononenstrukturen.

Wie die in Abb. 1 wiedergegebenen Messungen an zwei Ta-Proben exemplarisch belegen, zeigen die bei reduziertem Sauerstoffdruck oxidierten Proben im Energiebereich der Phononenstrukturen einen annähernd ohm'schen Verlauf der differentiellen Leitfähigkeit, während bei den unter Normaldruck oxidierten Proben die differentielle Leitfähigkeit im gleichen Energiebereich stark variiert. Beim Niob treten parallel zu diesem annähernd ohm'schen Verhalten die Phononenstrukturen überhaupt erst auf.

An Tantalproben haben wir, wenn auch schwach ausgeprägt, Phononenstrukturen gefunden, wenn die Tunnelbarrieren beim Belüften des Pumpstandes mit Zimmerluft entstanden. Wurde jedoch mit Sauerstoff geflutet, konnten keine Phononenstrukturen nachgewiesen werden. Von der in der Literatur<sup>7</sup> vorgeschlagenen Nachoxidation der Proben im strömenden Sauerstoff bei ca. 50 °C können wir aufgrund eigener Untersuchungen mit Sicherheit sagen, daß sie zur Schaffung brauchbarer Tunnelbarrieren ungeeignet ist.

Wie Abb. 1 am Beispiel einer Tantalprobe (a) zeigt, weisen die „schlechten“ Kontakte in vielen Fällen durchaus stark ausgeprägte Maxima der differentiellen Leitfähigkeit im ungefähren Bereich der Energielücke, jedoch deutlich oberhalb der erwarteten Spannungswerte, auf. Dies gilt für alle drei untersuchten Übergangsmetalle. Gleichzeitig ist die Energielücke nicht stark ausgeprägt, vielmehr trägt die differentielle Leitfähigkeit bei  $U=0$  bei diesen „schlechten“ Kontakten charakteristisch etwa 50–80% der Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand.

Bei Vanadium gelang uns einstweilen auch bei Oxidation unter reduziertem  $O_2$ -Druck nur die Präparation von in diesem Sinne schlechten Kontakten. Abbildung 2 zeigt ein Beispiel, bei dem die formale

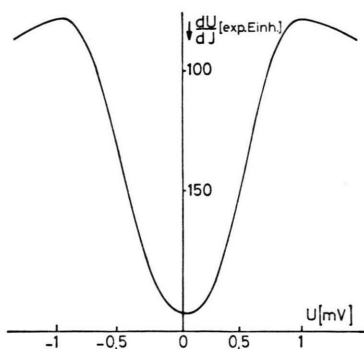


Abb. 2. Verlauf des differentiellen Widerstandes eines V/Ag Tunnelkontaktes. Die Oxidation erfolgte bei einem Sauerstoffdruck von  $\sim 12$  torr. Der nach Pike aus den Maxima von  $dI/dU$  bestimmte Wert für die Energielücke  $\Delta_0$  beträgt 0,85 meV.

Auswertung der Lage der Maxima nach dem von Pike<sup>8</sup> zur Korrektur der Temperaturabhängigkeit angegebenen Verfahren auf eine Energielücke  $\Delta(T=0) = 0,85$  meV führte. Im Mittel über 16 V/Ag-Kontakte ergab sich  $\Delta(T=0) = 0,82$  meV  $\pm 10\%$ . Aufgrund der oben geschilderten Beobachtung beim Tantal muß neben dem angegebenen statistischen Fehler ein systematischer Fehler vermutet werden. Die aus der Literatur bekannten Energielückenbestimmungen<sup>9, 10</sup> aus Tunnelmessungen an dünnen Schichten ergaben kleinere Werte, z. B. 0,725 meV<sup>9</sup>.

### III. Tunnelspektroskopie an Ta und Nb im Bereich der Phononenergien

In Abb. 3 sind typische und von uns häufig und sicher reproduzierte Ergebnisse an Ta/Tantaloxid/Ag-Kontakten dargestellt, die nach dem in<sup>1</sup> beschriebenen neuen Präparationsverfahren hergestellt wurden.

Der sogenannte „Leckstrom“ bei Spannungen klein gegen  $\Delta_0/e$  ( $e$  = Elementarladung) liegt bei den Ta/Ag-Kontakten mit etwa 5% des Stroms im normalleitenden Zustand recht niedrig. Die energetische Lage der Phononenstrukturen stimmt gut mit den Ergebnissen der Neutronen-Streuexperimente<sup>11</sup> überein. Als Maß für die Stärke ( $M_{t,l}$ ) der Strukturen betrachten wir die Variation der normierten Leitfähigkeit  $N_T = \sigma_s/\sigma_n$  an den beiden Stellen steilsten Abfalls,  $U_t$  bzw.  $U_l$ , über einen charakteristischen

Energiebereich von der Breite der doppelten Energielücke:

$$M_{t,l} = (\sigma_s/\sigma_n) (e U_{t,l} - \Delta_0) - (\sigma_s/\sigma_n) (e U_{t,l} + \Delta_0). \quad (1)$$

$\sigma_{s,n}$  bedeutet die gemessene differentielle Leitfähigkeit im supraleitenden bzw. normalleitenden Fall. Die Indizes t und l sollen den Zusammenhang der Energien  $e U_{t,l}$  der Strukturen mit charakteristischen Energien des „transversalen“ und des „longitudinalen“ Phononenzweiges andeuten.

Die auf diese Weise bestimmten Werte schwanken zwischen 0,55 und 0,63% für  $M_t$  und 0,4 und 0,5% für  $M_l$ . Die Auswertung der Tunneldaten mit dem „MacMillan-Programm“, das uns in Form eines „Technical Reports“ von Hubin<sup>12</sup> vorlag, ergaben z. B. mit Werten  $\lambda = 0,78$  und  $\mu^* = 0,103$  für die nach McMillan<sup>13</sup> definierte Elektron-Phonon-Kopplungskonstante und das Coulomb-Pseudopotential<sup>14</sup> gute Übereinstimmung mit dem einzigen quantitativen experimentellen Literaturergebnis<sup>6</sup>. Zur Auswertung wurde der Literaturwert von 0,72 meV für  $\Delta_0$  benutzt, der gut in den Rahmen eigener bezüglich der Temperaturverschmierung der Energielücke korrigierter Werte paßt. Die Ergebnisse der Auswertung sind im rechten Teil von Abb. 3 in der üblichen Weise dargestellt. Es ergibt sich der im unteren Teildigramm wiedergegebene Verlauf  $\alpha^2 F(\omega)$  der

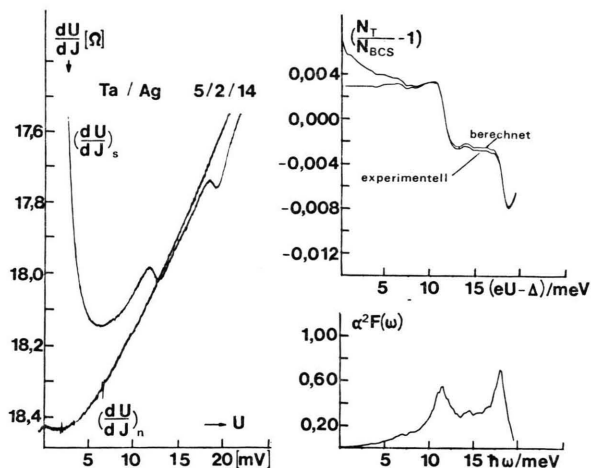


Abb. 3. Links: 1. Ableitung einer an Ta/Ag gemessenen Tunnelkennlinie.  $T=1,2$  K. s: Ta supraleitend, n: Ta normalleitend.

Rechts: Ergebnis der mit dem MacMillan-Programm ausgewerteten Tunneldaten: Es ergab sich  $\lambda = 0,78$  und  $\mu^* = 0,103$ , wobei für  $\Delta_0$  der Literaturwert 0,72 meV benutzt wurde. Im Bereich  $eU \leq 5$  meV ist die experimentelle  $\sigma_s/\sigma_n$ -Kurve unsicher.

mit einem mittleren Matrixelement der Elektron-Phonon-Wechselwirkung gewichteten Phononenzustandsdichte und der angegebene Wert für  $\mu^*$ . Die Bestimmung dieser Größen erfolgt im Programm mit Hilfe der Selbstkonsistenzforderung, daß die mit  $\alpha^2 F(\omega)$  und  $\mu^*$  aus den Eliashberg-Gleichungen folgende Tunnelzustandsdichte mit der gemessenen übereinstimmt. In welchem Maße diese Forderung erfüllt wird, zeigt das obere Teildiagramm. Die aus diesem Bild abzulesenden Diskrepanzen bei Energien unterhalb etwa 7 meV sind für alle Auswertungen dieser Art typisch und im wesentlichen durch die Unsicherheit der experimentellen Daten bei Annäherung an die Singularität der Zustandsdichte bei  $\Delta_0$  bedingt. (Die Normierung des Diagramms mit  $N_{\text{BCS}}(E) = [1 - (\Delta_0/E)^2]^{-1/2}$  maskiert diese Singularität.) Die prinzipiell unvermeidlichen Diskrepanzen in diesem Energiebereich sind so lange irrelevant, wie  $\alpha^2 F(\omega)$  einen vernünftigen Abfall für kleine Energien aufweist und dadurch keine unrealistischen niederenergetischen Beiträge zum Kopplungsparameter

$$\lambda = 2 \int \alpha^2 F(\omega) d \ln \omega \quad (2)$$

entstehen.

Das Auftreten der Phononenstrukturen im Rahmen der zuvor genannten Stärke ist keineswegs an das mehrtägige Ausgasen der Proben im Ultrahochvakuum geknüpft. Eine im technischen Vakuum ( $p \sim 4 \times 10^{-6}$  torr) schnell aufgeheizte (einige Minuten) und geschmolzene Probe zeigte praktisch identische Ergebnisse wie die über mehrere Tage im UHV ausgegasten Proben. Hingegen führte, wie bereits erwähnt, das Oxidieren der Proben mit Sauerstoff unter Normaldruck zum Verschwinden der Phononenstrukturen.

Auch bei Niob liefert unser Präparationsverfahren eine sichere Reproduzierbarkeit der Phononenstrukturen. In Abb. 4 sind typische an zahlreichen Proben

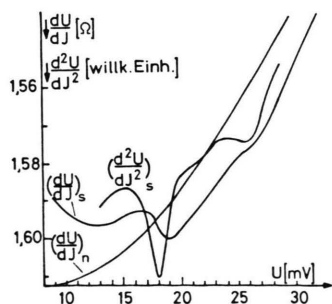


Abb. 4. 1. und 2. Ableitung einer an Nb/Ag gemessenen Tunnelkennlinie.  $T = 1,2$  K.

gemessene Ergebnisse exemplarisch dargestellt. Die „Leckströme“ liegen zwischen 8 und 12%. Die durch (1) definierte Stärke der Phononenstrukturen liegt für den transversalen Bereich zwischen 1 und 1,1% und für den longitudinalen zwischen 0,3 und 0,4%.

Während die Stärke der Strukturen nur geringfügig von Probe zu Probe variiert, stellt man mitunter eine deutliche Verschiebung ihrer Lage auf der Energieachse fest, d. h. die Werte für  $U_t$  bzw.  $U_1$  liegen für verschiedene Proben bis zu 1,7 mV auseinander. Es ist zur Zeit noch ungeklärt, ob diese Beobachtung echte, etwa durch Anisotropie bedingte, Unterschiede des Quasiteilchenspektrums widerspiegelt oder ob ein in Serie zum Tunnelwiderstand liegender Bahnwiderstand unbekannter Herkunft die Spannungsmessungen verfälscht.

Für einige Proben wurden Auswertungen nach dem McMillan-Programm durchgeführt. Sie sind in Abb. 5 für zwei Proben mit relativ weit auseinander liegenden Werten für  $U_t$  und  $U_1$  dargestellt.

Es ergaben sich folgende Werte für die Parameter  $\lambda$  und  $\mu^*$ :

$$\text{Nb 4/10/8: } \lambda = 0,63; \quad \mu^* = 0,019;$$

$$\text{Nb 5/12/27: } \lambda = 0,68; \quad \mu^* = 0,027.$$

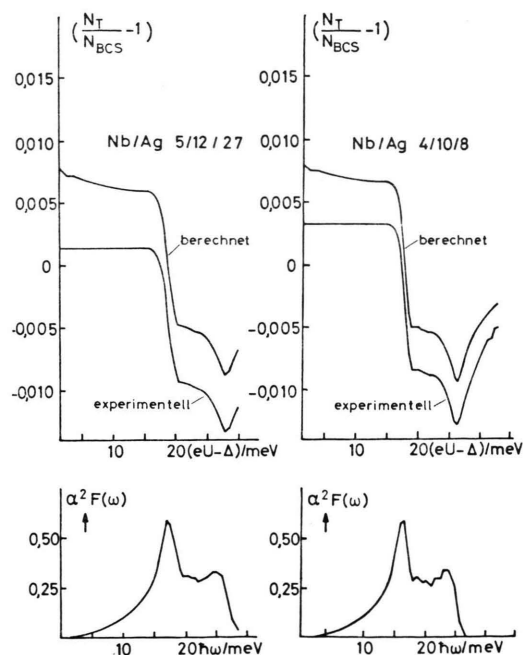


Abb. 5. Ergebnisse der McMillan-Auswertung für zwei Nb/Ag-Tunnelkontakte, bei denen die Phononenstrukturen bei relativ weit auseinander liegenden Werten für  $U_t$  und  $U_1$  liegen:

$$\begin{array}{lll} \text{Nb 4/10/8:} & U_t = 17,7 \text{ mV,} & U_1 = 25,1 \text{ mV,} \\ \text{Nb 5/12/27:} & U_t = 18,7 \text{ mV,} & U_1 = 26,7 \text{ mV.} \end{array}$$



Zum Vergleich hierzu betragen die von Shen<sup>7</sup> experimentell ermittelten Werte:

$$\lambda = 0,58; \quad \mu^* = -0,04$$

und die theoretisch zu erwartenden Werte<sup>13</sup>:

$$\lambda \approx 0,82; \quad \mu^* = 0,13.$$

Für die Energielücke wurde der Auswertung aus Gründen der Vergleichbarkeit mit Shen's Ergebnis der Wert  $\Delta_0 = 1,49$  meV zugrunde gelegt. Die Stärke der Phononenstrukturen ist bei beiden Proben etwa gleich, führt aber für die zweite Probe zu etwas größeren Parameterwerten  $\lambda$  und  $\mu^*$ , da die Strukturen bei höheren Energien auftreten.

Da die Werte für  $\lambda$  und  $\mu^*$  auch empfindlich von den eingesetzten Werten für die Energielücke sowie den Details der im niederenergetischen Bereich stark variierenden und zum Teil experimentell nur ungenau oder gar nicht zu erfassenden Quasiteilchen-Zustandsdichte abhängen, sind diese Zahlenwerte prinzipiell mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Diese kann man relativ klein halten, indem man im niederenergetischen Bereich unterhalb etwa  $0,7 e U_t$  an Stelle der mit hohem systematischem Meßfehler behafteten experimentellen Daten  $N_T/N_{BCS}$  einen Verlauf von  $N_T/N_{BCS}$  vorschreibt, welcher in diesem Energiebereich niedrige, etwa dem im Anfangsteil quadratischen Verlauf der Phononenzustandsdichte  $F(\omega)$  entsprechende Werte der Funktion  $\alpha^2 F(\omega)$  erzwingt. Die verbleibende Unsicherheit schätzen wir nach unseren Erfahrungen auf  $\pm 0,015$  für  $\mu^*$  und  $\pm 0,06$  für  $\lambda$ .

Nach Shen<sup>7</sup> sind die bei Niob systematisch zu kleinen Werte von  $\lambda$  und  $\mu^*$  vor allem auf zu schwach ausgeprägte longitudinale Phononenstrukturen infolge von Verunreinigungen der oberflächennahen Schichten des Supraleiters zurückzuführen. Diese sollten sich nach einer Untersuchung von Mc Millan und Rowell<sup>15</sup> insbesondere auf hochenergetische und deshalb durch Anregung realer Phononen stark gedämpfte Quasiteilchenanregungen des Elektronensystems auswirken, weil diese durch eine kleine freie Weglänge charakterisiert sind. Diese Auffassung wird auch in anderen Fällen zur Erklärung zu kleiner  $\lambda$ - und  $\mu^*$ -Werte vertreten<sup>16,17</sup>. Danach sollte man erwarten, daß die bei unseren Proben gefundene geringfügige Verbesserung in Richtung auf die theoretisch erwarteten Werte durch etwas stärkere „longitudinale“ Phononenstrukturen zustande kommt. Benutzt man das etwas willkürliche aber wohldefinierte Maß  $M_{t,1}$  für die Stärke der

Strukturen, so liest man aus der von Shen<sup>7</sup> veröffentlichten  $N_T/N_{BCS}$ -Kurve ab:  $M_t \approx 1,07$ ,  $M_1 \approx 0,25$ , während wir z. B. als Mittelwerte für die beiden in Abb. 5 dargestellten Proben erhalten:  $M_t = 1,10$ ,  $M_1 = 0,34$ . Dieser Befund stützt die skizzierten Vorstellungen.

In Abb. 6 sind die beiden  $\alpha^2 F(\omega)$ -Kurven von Abb. 5 mit einem neueren Ergebnis für die Phononenzustandsdichte  $F(\omega)$  verglichen, welches Gompf

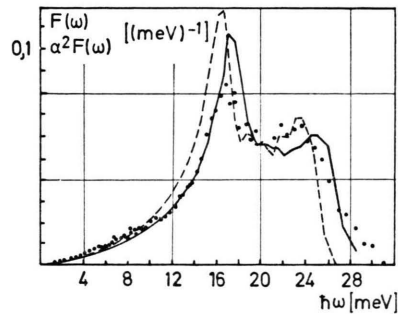


Abb. 6. Vergleich tunnelspektroskopisch bestimmter  $\alpha^2 F(\omega)$ -Daten zweier Nb/Nb-Oxid/Ag-Kontakte mit der von Gompf und Salgado durch inelastische Neutronenstreuung ermittelten Phononenzustandsdichte von Nb. Die Fläche unter allen Kurven ist auf 1 normiert. —, — — Eigene Tunnelmessungen; • F. Gompf und J. Salgado.

und Salgado<sup>18</sup> mit Hilfe inelastischer Neutronenstreuung nach einem direkten, nicht die sonst übliche Anpassung gemessener Dispersionskurven an ein Born von Kármán Modell enthaltenden, Verfahren erhielten. Drei Aspekte sind notierenswert: 1. Die allgemeine Struktur des  $\alpha^2 F(\omega)$ -Spektrums, insbesondere die Lage charakteristischer Energien paßt für beide Proben in etwa zum Ergebnis der Neutronenstreuung. 2. Im niederenergetischen Bereich, in dem die Ergebnisse der Tunnelspektroskopie unsicher sind, wird durch das von uns benutzte Verfahren die Funktion  $\alpha^2 F(\omega)$  und damit der Beitrag zu  $\lambda$  mit Sicherheit nicht überschätzt. 3. Es ist denkbar, daß die niedrigeren Werte von  $\alpha^2 F(\omega)$  am „longitudinalen Maximum“ im Vergleich mit den Werten am „transversalen Maximum“ nur teilweise auf den oben skizzierten Einfluß von Oberflächenverunreinigungen, zum Teil aber auch auf einen wirklichen Unterschied in der Phononenzustandsdichte zurückzuführen sind. Verschiedene Höhe dieser Maxima widerspricht einerseits früheren Bestimmungen der Phononenzustandsdichte aus Neutronenbeugungsdaten<sup>19,20</sup>, andererseits auch dem Fall des Ta (vgl. Abb. 3), welches sich somit in diesem Detail der Phononenstruktur von Niob unterscheiden würde.

Erst nach Abschluß der vorliegenden Arbeit wurden wir auf eine unlängst erschienene tunnelspektroskopische Untersuchung an supraleitendem Niob durch Bostock et al.<sup>21</sup> aufmerksam.

Leider werden in dieser Arbeit sowohl die direkt gemessenen  $\sigma(U)$ -Kennlinien als auch die  $\alpha^2 F(\omega)$ -Kurven nur in willkürlichen Einheiten vorgestellt, so daß ein unmittelbarer Vergleich mit unseren experimentellen Daten erschwert wird. Aus den angegebenen charakteristischen Werten  $\lambda \approx 0,39$  und  $\mu^* = -0,11$  ergibt sich jedoch (trotz eines etwas höheren  $\Delta_0$ -Wertes), daß die Strukturen auf der  $\sigma(U)$ -Kennlinie deutlich schwächer ausgeprägt sein müssen als im Falle unserer Proben. Dem Schluß der Autoren, daß Oberflächenkontamination als mögliche Ursache eines zu kleinen oder gar negativen  $\mu^*$ -Wertes ausgeschlossen werden muß, können wir uns nicht anschließen. Wir halten vielmehr dieses Problem derzeit für ungelöst und sind der Meinung, daß nur eine bessere experimentelle Beherrschung der Chemie der Niob-Nioboxid-Grenzfläche hier weiterhelfen kann.

#### IV. Nichtlinearität der Strom-Spannungs-Kennlinie im normalleitenden Zustand des Tunnelkontakts

Auch die besten von uns präparierten Kontakte zeigen kein rein ohm'sches Verhalten. Ihre differentielle Leitfähigkeit weist bereits im normalleitenden Zustand des Kontakts eine geringe systematische Spannungsabhängigkeit sowie eine Asymmetrie bezüglich des Spannungsnullpunktes auf. Abgesehen von einer schwachen Nullpunktsanomalie in der Größenordnung Prozent, die mit Spinflip-Streuungen an paramagnetischen Verunreinigungen der Oxidschicht erklärt wird<sup>22</sup>, sind solche Effekte wegen der Spannungsabhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit zu erwarten. Berücksichtigt man diese in WKB-Näherung für kleine äußere Spannungen  $U$ , so ergibt sich für die normierte differentielle Leitfähigkeit als Funktion der Spannung eine gegenüber dem Spannungs-Nullpunkt um eine Spannung  $\delta U$  verschobene Parabel:

$$\hat{\sigma}(U) = \sigma(U)/\sigma_{\min} = 1 + (U - \delta U)^2/U^{*2}. \quad (3)$$

Hierin ist  $\sigma_{\min} = \sigma(\delta U)$  das auftretende Leitfähigkeitsminimum,  $\delta U$  ist nur für eine unsymmetrische Tunnelbarriere von Null verschieden, und der Koeffizient  $U^{*-2}$  hängt in einer weiter unten zu diskutie-

renden Weise von den die Tunnelbarriere charakterisierenden Parametern ab.

Die experimentell beobachteten Werte von  $\delta U$  betrugen bei unseren Kontakten typisch etwa 2 mV und können daher bei einer ersten Diskussion der Kennlinie auf der experimentell meistens erfaßten Skala von etwa 30 mV entweder vernachlässigt oder im Sinne einer Korrektur berücksichtigt werden.

Abbildung 7 zeigt für einige „gute“ Ta/Ta-Oxid/Ag-Kontakte im normalleitenden Zustand die Variation der differentiellen Leitfähigkeit im Spannungs-

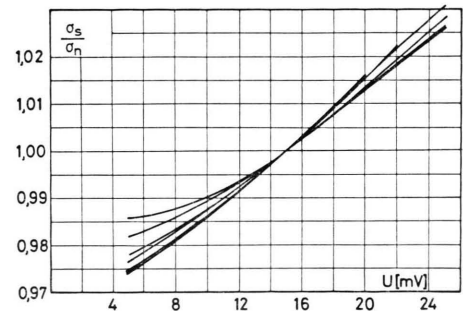


Abb. 7. Variation der differentiellen Leitfähigkeit mit der Spannung für einige Ta/Ag-Tunnelkontakte im normalleitenden Zustand.  $T = 1,2$  K.

bereich, in welchem sich Nullpunktsanomalie und Nullpunktsverschiebung kaum bemerkbar machen. Die Ordinaten sind bei 15 mV auf 1 normiert. Das enge Zusammenliegen aller Kurven in diesem Diagramm zeigt, daß hier durch eine bezüglich ihrer geometrischen Dicke, ihrer Energielücke und Lage der Fermi-Energie relativ zur Energielücke wohl definierte Oxidschicht getunnelt wird, denn die genaue Kennlinienform hängt von diesen Parametern empfindlich ab. Dieses einheitliche Verhalten der „guten“ Kontakte muß insbesondere vor dem Hintergrund der sehr starken und stärker streuenden Nichtlinearitäten jener Proben gesehen werden, die wir bei Oxidation unter Normaldruck, sei es mit Zimmerluft oder mit  $O_2$ , erhalten haben. Wir erreichen also für Ta mit unserem Verfahren eine hohe Reproduzierbarkeit der Oxidschicht.

Für Niob liegen die Verhältnisse nicht ganz so günstig, insofern als größere Streuungen in der Neigung der  $\sigma(U)$ -Kennlinie beobachtet werden.

Die relative Einheitlichkeit in den beobachteten Nichtlinearitäten der Kennlinien guter Kontakte führte zu der Frage, ob im Falle des Ta kleine verbleibende Unterschiede zwischen verschiedenen Kontakten durch leicht verschiedene Oxidschichtdicken

erklärt werden können. Insbesondere deutete eine positive Korrelation zwischen dem Absolutwert des Widerstandes und dem Maß  $U^{*-2}$  der Nichtlinearität der Kennlinien in diese Richtung. Tatsächlich konnte diese experimentell beobachtete Korrelation in einem einfachen Modell durch variierende Schichtdicken quantitativ erklärt werden.

Wir skizzieren im folgenden zunächst das wohl-bekannte<sup>23-27</sup> theoretische Modell in einer für den Vergleich mit dem Experiment geeigneten Form und diskutieren anschließend das experimentelle Ergebnis.

In WKB-Näherung ist die Durchlässigkeit der (für  $U=0$ ) symmetrisch und zwischen  $x = -\frac{l}{2}$  und  $\frac{l}{2}$  homogen vorausgesetzten Schwelle durch

$$D_{\text{WKB}}(E', U) = C \exp \left\{ 2 \int_{-l/2}^{+l/2} i k[E(x)] dx \right\}. \quad (4)$$

mit

$$E(x) = E_F + E' + e U x / l \quad (5)$$

gegeben. Hierbei ist  $k(E) = i \kappa(E)$  die (rein imaginäre) Komponente des Impulses senkrecht zur Tunnelfläche als Funktion der Elektronenenergie  $E = E_F + E'$  im Falle  $U=0$ . Abbildung 8 erläutert das

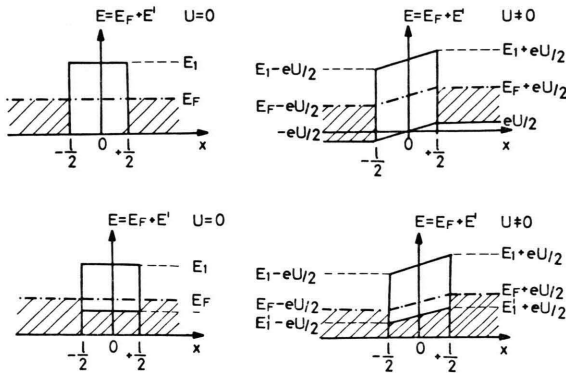


Abb. 8. Zur Erläuterung der Modellparameter: Ortsabhängigkeit der Fermi-Energie und weiterer charakteristischer Elektronenenergien; oben: im Modell freier Elektronen innerhalb der drei  $x$ -Bereiche, unten: bei Tunneln durch die verbotene Zone eines Halbleiters. Hier bedeuten  $E_1$  bzw.  $E_1'$  Leitungs- und Valenzbandkanten.

Modell. Die Energie-Impulsbeziehung  $k(E)$  ist durch den atomaren Aufbau der Tunnelbarriere, in unserem Falle also des Ta-Oxids, eindeutig gegeben. Im Falle des Tunnelns durch Vakuum mit (für  $U=0$ ) konstantem Potential  $E_1 > E$  wäre dieser Zusammenhang durch  $E - E_1 = (\hbar^2/2m)k^2$  gegeben. Für ein halbleitendes Oxid als Tunnelbarriere ist die  $E(k) =$

$E(i\kappa)$ -Beziehung in der verbotenen Zone bei der Fermi-Energie einzusetzen. Für diese erhält man<sup>28</sup> für den Fall, daß die Fermi-Grenze dicht bei einer Bandkante  $E_1$  (d. h. am Rande der verbotenen Zone) liegt, durch analytische Fortsetzung der  $E(k^2)$ -Beziehung aus dem benachbarten Band in die verbotene Zone hinein die „effektive Masse Näherung“:

$$-|E - E_1| = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2. \quad (6)$$

$C$  in Gl. (4) ist eine von den im aktuellen Fall nicht bekannten Anschlußbedingungen der Wellenfunktionen an den beiden Metall-Isolator-Übergängen abhängiger Zahlenfaktor von der Größenordnung 1. Für das konventionelle, eindimensionale Modell des stückweise konstanten, symmetrischen Potentials, welches für die beiden Metalle die Näherung freier Elektronen bedeutet, gilt

$$C = 16 \frac{|E_1 - E_F| E_F}{(|E_1 - E_F| + E_F)^2}. \quad (7)$$

Wir werden (7) später zur Abschätzung der Größenordnung von  $C$  benutzen.

Sei  $F S_0 dE'$  der Beitrag des Energieintervalls  $dE'$  zu dem aus dem Metallinnern auf den Kontakt fließenden Elektronenstrom und  $F$  die Kontaktfläche, so ist der Tunnelstrom bei  $T=0$  durch

$$I(U) = \int_{-eU/2}^{+eU/2} dE' F S_0 D_{\text{WKB}}(E', U) \\ = F S_0 C \int_{-eU/2}^{+eU/2} dE' \exp \left\{ 2 \int_{-l/2}^{+l/2} i k[E(x)] dx \right\} \quad (8)$$

gegeben.

Reihenentwicklung von (8) nach Potenzen von  $E'$  und  $(eU)$  mit Hilfe der Taylor-Entwicklung von  $k(E)$  um  $E = E_F$  liefert nach einer kurzen hier nicht wiedergegebenen Rechnung für den differentiellen Leitwert bei  $U=0$

$$R^{-1} = \left. \frac{dI}{dU} \right|_{U=0} = e F S_0 C e^{-2\kappa_0 l} \quad (9)$$

mit

$$\kappa(E) = +\sqrt{-k^2(E)}, \quad \kappa_0 = \kappa(E_F), \quad (10), (11)$$

und für die relative differentielle Leitfähigkeit

$$\hat{c}(U) = R \cdot \frac{dI}{dU} = 1 + U^2/U^{*2} + \dots, \quad \text{mit} \quad (12)$$

$$\frac{1}{e^2 U^{*2}} = \frac{1}{8} \{ A^2 \cdot (l \kappa_0)^2 + (A^2 - 2B) l \kappa_0 \}. \quad (13)$$

Die Koeffizienten  $A$  und  $B$  bedeuten die relative Steigung und Krümmung der  $\kappa^2(E)$ -Kurve:

$$A = \frac{1}{\kappa_0^2} \left( \frac{d\kappa^2}{dE} \right)_{E=E_F}, \quad (14)$$

$$B = \frac{1}{\kappa_0^2} \left( \frac{d^2(\kappa^2)}{dE^2} \right)_{E=E_F} \quad (\text{s. Anm. }^{29}). \quad (15)$$

Für den Fall, daß die effektive Masse Näherung (6) für die Beschreibung der  $E(k)$ -Beziehung brauchbar ist, erhält man

$$A = |E_F - E_1|^{-1}, \quad B = 0. \quad (16), (17)$$

Wegen der für einen realen Tunnelkontakt stets gültigen Voraussetzung schwacher Durchlässigkeit

$$\kappa_0 l \gg 1 \quad (18)$$

kann die Summe auf der rechten Seite von (13) näherungsweise durch den ersten Term ersetzt werden. Dies liefert

$$1/(e^2 U^{*2}) = \frac{1}{8} A^2 (\kappa_0 l)^2. \quad (19)$$

Führt man die sich von Probe zu Probe ändernden Widerstände  $R$  unserer Kontakte und die parallel beobachteten verschiedenen Werte des die Nichtlinearität charakterisierenden Koeffizienten  $U^{*-2}$  auf variierende Dicken  $l$  der Oxidschicht zurück, so sollte also nach (9) und (19) ein linearer Zusammenhang zwischen

$$\ln R F = -\ln(S_0 C e) + 2 \kappa_0 l \quad \text{und} \quad (20)$$

$$U^{*-1} = \frac{|e|}{2 \sqrt{2}} A \kappa_0 l \quad (21)$$

bestehen, falls die durch  $\kappa_0$  und  $(d\kappa^2/dE)_{E=E_F}$  charakterisierten elektronischen Eigenschaften der Oxidschicht für alle „guten“ Kontakte gleich sind, wie oben vermutet wurde.

Elimination von  $\kappa_0 l$  und Einführung einer experimentellen Einheit

$$\varepsilon = 10^{-2} \Omega \text{mm}^2 \quad (22)$$

zur Messung des Produkts  $R F$  liefert, wenn wir außerdem zum dekadischen Logarithmus übergehen,

$$^{10}\log \frac{R F}{\varepsilon} = -a + 2,46 \cdot \frac{1}{e A} U^{*-1} \quad (23)$$

mit

$$a = ^{10}\log(S_0 C e \varepsilon). \quad (24)$$

Für die anschließend durchzuführende Diskussion des experimentellen Ergebnisses ist die Feststellung sehr wichtig, daß trotz der schon erwähnten fehlen-

den genaueren Kenntnis der die Faktoren  $S_0$  und  $C$  bestimmenden Parameter eine Größenordnung für das Produkt  $S_0 C$  mit einer Unsicherheit von etwa 2 Größenordnungen abgeschätzt werden kann. Die daraus folgende Unsicherheit des Koeffizienten  $a$  um  $\pm 1$  erweist sich nämlich für die Diskussion der Experimente als wenig relevant. Der Grund dafür liegt natürlich darin, daß der Tunnelwiderstand weitgehend durch den Exponentialfaktor  $e^{-2 \kappa_0 l}$  bestimmt ist, der sich für die hier untersuchten Kontakte als von der Größenordnung  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  erweist, und nur verhältnismäßig schwach von der möglichen Variationsbreite des Vorfaktors  $S_0 C$  beeinflusst wird.

Zur Abschätzung von  $S_0 C$  erscheint das in Abb. 8 oben skizzierte konventionelle Modell mit bezüglich der Schwellenmitte symmetrischem, stückweise konstantem Potential geeignet. Das hat u. a. die Konsequenz, daß auf die Beschreibung von Unterschieden zwischen den beiden am Kontakt beteiligten Metallen, etwa durch unterschiedliche Fermi-Energien und unterschiedliche effektive Massen verzichtet wird. Wir setzen

$$S_0 = N(E_F) v_F e \cdot \gamma, \quad (25)$$

wobei  $N(E_F)$  die Zustandsdichte pro Volumeneinheit bei der Fermi-Energie  $E_F$  und  $v_F$  die Fermi-Geschwindigkeit bedeuten.  $\gamma$  ist ein die Richtungsverteilung der Elektronen relativ zur Kontaktnormalen berücksichtigender Faktor, welcher im Anhang zu

$$\gamma = \frac{1}{4 \kappa_0 l} \frac{|E_1 - E_F|}{E_F} \quad (26)$$

abgeschätzt wird. Für  $N(E_F) v_F$  gilt in der Näherung freier Elektronen

$$N(E_F) v_F = 16 \pi \frac{m}{h^3} E_F, \quad (27)$$

so daß in Verbindung mit (7) folgt:

$$\begin{aligned} 10^a &= S_0 C e \varepsilon = \frac{64 \pi}{\kappa_0 l} \frac{m e^2}{h^3} \varepsilon E_F \frac{|E_1 - E_F|^2}{(|E_1 - E_F| + E_F)^2} \\ &= 2,6 \cdot 10^7 \cdot \frac{1}{\kappa_0 l} \frac{E_F}{e V} \left( \frac{|E_1 - E_F|}{|E_1 - E_F| + E_F} \right)^2. \end{aligned} \quad (28)$$

$l \kappa_0$  wird sich für unsere Kontakte zwischen 7 und 9 ergeben. Für  $E_F$  erscheint ein Wert von 3 eV als ein Mittelwert für Ag (freier Elektronenwert 5,5 eV) und das durch ein schmaleres d-Band charakterisierte Übergangsmetall Ta nicht unvernünftig. Damit wird

$$10^a = 10^7 v^2; \quad v = \frac{|E_1 - E_F|}{|E_1 - E_F| + E_F}. \quad (29), (30)$$



Die „Ablösearbeit“  $E_1 - E_F$  würde man bei Vakuum als Tunnelbarriere von der ungefähren Größe von  $E_F$  erwarten, was zu  $10^a = 0,25 \cdot 10^7$  führen würde. Beim Tunneln durch ein halbleitendes Oxid erwartet man  $E_1 - E_F$  eher kleiner und tatsächlich führt die unten beschriebene Auswertung der experimentellen Ergebnisse zu  $E_1 - E_F = 0,32$  eV und damit zu  $10^a \approx 0,01 \cdot 10^7$ . Ob eine solche Abschätzung des aus den Faktoren  $\gamma$  und  $C$  resultierenden Faktors im Rahmen einer freien Elektronen-Näherung sinnvolle Ergebnisse liefert, erscheint jedoch mindestens fraglich angesichts der Tatsache, daß  $\gamma$  und  $C$  von der genaueren, für die Kontaktstruktur unbekannten Form der Wellenfunktionen abhängt. Wir meinen daher, daß die Unterschiedlichkeit der oben abgeschätzten beiden Werte für  $10^a$  in typischer Weise das Maß an Unsicherheit über die realen Anschlußbedingungen widerspiegelt und erwarten  $10^a$  zwischen  $0,25 \cdot 10^7$  und  $0,01 \cdot 10^7$  und entsprechend

$$5 < a < 6,4. \quad (31)$$

Für die Diskussion der experimentellen Ergebnisse wurde die Nichtlinearität der Kennlinie aus der Steigung der  $\hat{o}(U)$ -Kurve bei  $U = 15$  mV bestimmt, da bei dieser Spannung einerseits die die „Tunnelparabel“ (3) verfälschende Nullpunktsanomalie keine Rolle mehr spielt und andererseits die Nullpunktverschiebung  $\delta U$  als kleine Korrektur berücksichtigt werden kann, wobei kleine Fehler in  $\delta U$  das Ergebnis wenig beeinflussen. Die experimentell bestimmte Größe ist also

$$U_{\text{exp}}^* = \left[ \left( \frac{1}{2(U - \delta U)} \frac{d\hat{o}}{dU} \right)_{U=15\text{mV}} \right]^{1/2}. \quad (32)$$

In Abb. 9 ist für alle „guten“ Kontakte, bei denen die Kontaktfläche und die Nullpunktverschiebung

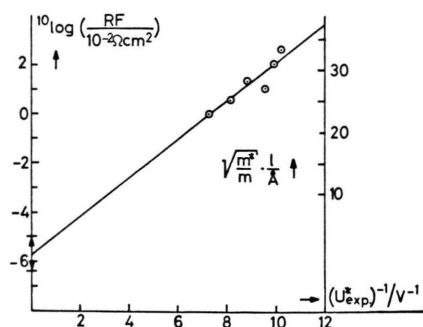


Abb. 9. Korrelation zwischen Widerstand und Nichtlinearität der Kennlinie für sechs Ta-Ta-Oxid/Ag-Kontakte.

$\delta U$  gemessen wurden (das war leider nur für etwa die knappe Hälfte der insgesamt präparierten Proben der Fall)  $10 \log RF/\varepsilon$  gegen  $U_{\text{exp}}^{*-1}$  aufgetragen.

Es erweist sich, daß die Ergebnisse im Rahmen offensichtlich unsystematischer experimenteller Streuungen gut durch eine Gerade nach (23) wiedergegeben werden können. Anpassung der Geraden an die experimentellen Werte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate liefert:

$$a = -5,77, \quad A = 3,13 (\text{eV})^{-1}.$$

Diese Gerade ist in Abb. 9 eingezeichnet. Der Ordinatenabschnitt  $-a$  der Geraden liegt in dem durch die oben durchgeführte Abschätzung der Größe  $S_0 C$  gewonnenen durch einen Doppelpfeil markierten Bereich der theoretischen Erwartung. In der graphischen Darstellung erkennt man den vorstehend schon erläuterten Sachverhalt, daß die theoretische Unsicherheit von  $a$  angesichts der Tatsache, daß der experimentell erfaßte Bereich von Tunnelwiderständen etwa  $6-8$  Zehnerpotenzen oberhalb von  $10^{-a}$  liegt, gar nicht so groß ist. Die Tatsache, daß die experimentelle Gerade somit die theoretisch zu fordernde Neigung hat, stellt das wichtigste Indiz für die Richtigkeit der hier gegebenen Interpretation dar. Nach dieser Interpretation kommen die Unterschiede zwischen verschiedenen Kontakten durch unterschiedliche Oxidschichtdicken  $l$  bei schichtdickenunabhängigem  $\varkappa(E)$  zustande, wie es für ein strukturell wohldefiniertes Oxid erwartet werden muß. Interpretiert man die Konstante  $A$  im Sinne der „effektive-Masse-Näherung“ (14) in der verbotenen Zone des Tantal-Oxids, so schließt man auf einen Abstand der Fermi-Grenze von der nächstgelegenen Bandkante von

$$A^{-1} = |E_F - E_1| = 0,32 \text{ eV}.$$

Diese Größenordnung von  $|E_F - E_1|$  kann zwanglos als Ionisationsenergie von Störstellen im halbleitenden Oxid erklärt werden, in deren Nachbarschaft die Fermi-Energie bei unserer tiefen Meßtemperatur liegen muß, wobei als Störstellen etwa Leerstellen im Oxidgitter bei Stöchiometrieabweichungen in Frage kommen.

Die „effektive Masse-Näherung“ erlaubt weiterhin, den experimentell bestimmten  $(U_{\text{exp}}^{*-1})$ - oder  $\log(RF)$ -Werten Oxidschichtdicken zuzuordnen, z. B. mit Hilfe der sich aus (20) und

$$\varkappa_0 = \hbar^{-1} (2 m^* |E_1 - E_F|)^{1/2}$$

ergebenden Beziehung

$$^{10}\log\left(\frac{RF}{\varepsilon}\right) + a = 2(\ln 10)^{-1} \hbar^{-1} \times (2m|E_1 - E_F|)^{1/2} \left(\frac{m^*}{m}\right)^{1/2} l. \quad (33)$$

Mit  $|E_1 - E_F| = 0,32 \text{ eV}$  ergibt sich die in Abb. 9 rechts eingetragene Skala  $\sqrt{m^*/m}l$ . Unter der Zusatzannahme  $m^* = m$  resultieren für die präparierten Kontakte Oxidschichtdicken zwischen 23 und 34 Å.

### V. Zusammenfassung und Zusatzanmerkungen

Nach den hier dargestellten Ergebnissen erweist sich die Oxidation als entscheidender Präparations-schritt für die Herstellung gut definierter Tunnelkontakte an supraleitenden Übergangsmetallen. Führt man diese wie bisher vorgeschlagen durch, so sind brauchbare Tunnelbarrieren nicht zu erhalten. Dagegen führt das von uns entwickelte Oxidationsverfahren bei reduziertem Sauerstoffdruck selbst bei im technischen Vakuum ausgegast und erschmolzenen Proben zu Kontakten mit wohlausgeprägten und sicher reproduzierbaren Phononenstrukturen.

Das Studium der Nichtlinearität der Strom-Spannungs-Kennlinie im normalleitenden Zustand des Kontaktes zeigt, daß erst durch dieses Oxidationsverfahren ein strukturell einheitliches und (bezüglich des Tunnelverhaltens bei Energien in der verbotenen Zone) theoretischen Modellvorstellungen genügendes Oxid entsteht. Während für alle drei untersuchten Übergangselemente V, Nb und Ta die Reduktion des Sauerstoffdrucks bei der Oxidation zu Verbesserungen der zunächst auf extreme Weise vom ohm'schen Verhalten abweichenden Kennlinienform in Richtung auf ein ideales Verhalten führt, wird ein solches ideales Verhalten einstweilen nur für Ta wirklich erreicht. Im Falle des Tantals deutet sich die Möglichkeit an, den Einfluß der Oxidschichtdicke und der die Elektronenstruktur des Oxids charakterisierenden Parameter auf die Kennlinie detailliert experimentell zu untersuchen. Umgekehrt bietet sich für Versuche, die Oxidstruktur durch geeignete Oxidationsbedingungen für alle drei Metalle zu verbessern, nach den positiven ersten Erfahrungen beim Tantal die Untersuchung der Kennlinie im normalleitenden Zustand des Kontakts als ein geeignetes Werkzeug an.

Es ist ganz reizvoll, mit Hilfe des im letzten Abschnitt für die „guten“ Tantal-Kontakte entwickelten Bildes zu diskutieren, was der bei den früheren

„schlechten“, bei Normaldruck oxidierten, Proben gemachte Befund einer sehr viel stärkeren Abweichung vom ohm'schen Verhalten, bei vergleichbaren Werten für Widerstand  $R$  und Kontaktfläche  $F$ , bedeutet.

In Abb. 9 wären solche Kontakte durch bei wesentlich höheren Abszissenwerten  $U_{\text{exp}}^{*-1}$  und vergleichbaren Ordinatenwerten liegende Punkte repräsentiert. Nach Gl. (21) bedeutet dies, da  $-a$  ja eine fast unabhängig von der Natur der Barriere gegebene feste Größe im Bereich zwischen  $-5$  und  $-7$  ist, wesentlich größere Werte des Parameters  $A$  im Vergleich mit den „guten“ Kontakten. Größere Werte von  $A$  bedeuten aber, daß die Fermi-Grenze sich dichter am Rand der verbotenen Zone befindet, wie man aus (16) oder – ohne Benutzung der „effektive Masse-Näherung“ – aus (14) erkennt: Nach (14) bedeutet größeres  $A$  bei sich nicht stark änderndem  $dz^2/dE$  gerade kleines  $z_0$ .

Die bei höherem  $O_2$ -Druck entstandene Oxidschicht ist demnach durch kleinere Werte der Störstellenionisationsenergie charakterisiert. Dieser Sachverhalt ist bei Übergangsmetalloxiden zu erwarten. Wie man aus der Diskussion von Leitfähigkeitsdaten weiß, hängen bei diesen Oxiden die Störstellenanregungsenergien empfindlich vom Sauerstoffdruck bei der Herstellung des Oxids ab. Anregungsenergien im Bereich einiger Zehntel bis einiger Hundertstel Elektronenvolt sind dabei die Regel.

Es erscheint sehr plausibel, daß das Auftreten kleinerer Störstellenenergien auf stärkere Strukturstörungen, z.B. auch in Form von Stöchiometrieabweichungen, des Oxids zurückzuführen ist und daß parallel dazu eine Verbreiterung der Störstellenniveaus zu einem Verunreinigungsband erfolgt, so daß mit dieser Veränderung des Oxids in Richtung auf kleinere Störstellenenergien ein gradueller Übergang von ausgeprägtem, durch exponentiell abklingende Wellenfunktionen charakterisiertem Tunnelverhalten zu einem über Streuungen zwischen Störstellen im Oxid erfolgenden Leitungsmechanismus stattfindet. Das Verschwinden der Tunnelcharakteristika in der Kennlinie findet so eine plausible Erklärung.

Da die Größenordnung des Kontaktwiderstandes experimentell vorgegeben ist, sind die durch kleineres  $z$  charakterisierten „schlechten“ Kontakte durch eine größere Oxidschichtdicke  $l$  gekennzeichnet. Das korrespondiert mit ihrer Herstellung bei höherem Druck und höherer Temperatur.

Wir danken den Herren H. Lechner und M. Westphal für Mitwirkung bei der Durchführung der Experimente und bei der numerischen Auswertung nach dem McMillan-Programm.

### Anhang

Gegenüber der Annahme, daß sich alle Elektronen senkrecht zur Kontaktfläche bewegen, ist der Tunnelstrom infolge der isotropen Richtungsverteilung, d. h. der Gleichwahrscheinlichkeit aller Geschwindigkeitskomponenten  $v_x$  zwischen  $-v_F$  und  $+v_F$ , um den Faktor

$$\gamma = \frac{1}{2 v_F} \int_0^{v_F} \frac{v_x}{v_F} \frac{e^{-2l\kappa(v_x)}}{e^{-2l\kappa(v_F)}} dv_x \quad (\text{A1})$$

verkleinert.

Hierin ist

$$\kappa(v_x) = \hbar^{-1} m \sqrt{v_1^2 - v_x^2}, \quad m v_1^2/2 = E_1. \quad (\text{A2}), (\text{A3})$$

Mit (A2) kann (A1) in der Form

$$\gamma = \frac{e^{2l\kappa(v_F)} \hbar^2}{2 v_F^2} \int_{\kappa(v_F)}^{\kappa(0)} e^{-2l\kappa} \kappa d\kappa \quad (\text{A4})$$

geschrieben werden. Wegen der „schwachen Durchlässigkeit“  $e^{-2l\kappa} \ll 1$  liefert der Integrand nur nahe der unteren Integrationsgrenze merkliche Beiträge zum Integral, so daß die obere Integrationsgrenze durch  $+\infty$  ersetzt werden darf. Wir erhalten so aus (A4)

$$\gamma = \frac{E_1 - E_F}{E_F} \left[ \frac{1}{4 l \kappa_0} - \frac{1}{8 (l \kappa_0)^2} \right]. \quad (\text{A5})$$

Neben (A2) und (A3) ist hier  $\kappa(v_F) = \kappa_0$  und  $(m/2) v_F^2 = E_F$  benutzt worden.

Vernachlässigt man den kleinen zweiten Summanden in der eckigen Klammer in (A5) gegenüber dem ersten, so erhält man (26).

- <sup>1</sup> K. Gärtner, Z. Naturforsch. **31a**, 858 [1976].
- <sup>2</sup> G. M. Gladstone, M. A. Jensen u. I. R. Schieffer, in: R. D. Parks (ed.): „Superconductivity“ **2**, 665, New York 1969.
- <sup>3</sup> G. M. Eliashberg, Zh. Eksperim. i. Theor. Fiz. **38**, 966 [1960]; **39**, 1437 [1960]; Engl. Transl. Soviet Phys. JETP **11**, 696 [1960]; **12**, 1000 [1961].
- <sup>4</sup> W. L. McMillan u. J. M. Rowell, Phys. Rev. Letters **14**, 108 [1969].
- <sup>5</sup> W. L. McMillan u. J. M. Rowell, in: R. D. Parks (ed.): „Superconductivity“ **1**, 561, New York 1969.
- <sup>6</sup> L. Y. L. Shen, Phys. Rev. Letters **24**, 1104 [1970].
- <sup>7</sup> L. Y. L. Shen, AIP Conference Proceedings No. 4, p. 31, D. H. Douglass (ed.), 1971.
- <sup>8</sup> G. E. Pike, J. Appl. Phys. **42**, 883 [1971].
- <sup>9</sup> I. Giaever, Proc. of the Eighth Int. Conf. on Low Temp. Phys. (R. O. Davies, ed.), Butterworth, London 1963.
- <sup>10</sup> C. A. Neugebauer u. R. A. Ekvall, J. Appl. Phys. **35**, 547 [1964].
- <sup>11</sup> A. D. W. Woods, Phys. Rev. **136**, A 781 [1964].
- <sup>12</sup> W. N. Hubin, Technical Report No. 182 [1970], University of Illinois.
- <sup>13</sup> W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 [1968].
- <sup>14</sup> P. Morel u. P. W. Anderson, Phys. Rev. **125**, 1263 [1962].
- <sup>15</sup> W. L. McMillan u. J. M. Rowell, in: R. D. Parks (ed.): „Superconductivity“ **1**, 580, New York 1969.
- <sup>16</sup> L. Y. L. Shen, Phys. Rev. Lett. **29**, 1082 [1972].
- <sup>17</sup> J. Geerk, Diss. Univ. Karlsruhe 1975; KFK-Bericht Nr. 2140 der Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe 1975.
- <sup>18</sup> F. Gompf u. J. Salgado: Progress Reports of the Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik, Inst. f. Angew. Kernphysik, Sept. 1974, KFK 2054, ed. W. Schommers, Karlsruhe.
- <sup>19</sup> Y. Nagagawa u. A. D. W. Woods, Phys. Rev. Lett. **11**, 271 [1963].
- <sup>20</sup> R. I. Sharp, J. Phys. C (Solid St. Phys.) (Ser. 2) **2**, 421 [1969].
- <sup>21</sup> J. Bostock, V. Diadiuk, W. N. Cheung, K. H. Lo, R. M. Rose u. M. L. A. MacVicar, Phys. Rev. Lett. **36**, 603 [1976].
- <sup>22</sup> J. A. Appelbaum, Phys. Rev. Lett. **17**, 91 [1966].
- <sup>23</sup> W. F. Brinkman, R. C. Dynes u. J. M. Rowell, J. Appl. Phys. **41**, 1915 [1970].
- <sup>24</sup> W. A. Harrison, Phys. Rev. **123**, 85 [1961].
- <sup>25</sup> T. E. Hartman, J. Appl. Phys. **35**, 3283 [1964].
- <sup>26</sup> J. G. Simmons, J. Appl. Phys. **34**, 238, 1793 [1963].
- <sup>27</sup> R. Stratton, J. Phys. Chem. Sol. **23**, 1117 [1962].
- <sup>28</sup> z. B. C. A. Mead, in: E. Burstein and S. Lundquist (eds.), Tunneling Phenomena in Solids, 127, Plenum, New York 1969.
- <sup>29</sup> Die von Simmons<sup>26</sup> in Gl. (4) ff. angegebene analoge Entwicklung der Kennlinie nach Potenzen der Spannung ist in Details fehlerhaft.