

SAVIO FABRETTI

HERSTELLUNG UND  
CHARAKTERISIERUNG  
VON DÜNNEN  
GESPUTTERTEN  
MgB<sub>2</sub> SCHICHTEN

UNIVERSITÄT BIELEFELD



*Herstellung und Charakterisierung von dünnen  
gesputterten MgB<sub>2</sub> Schichten*

*Dissertation von Savio Fabretti*

Copyright © 2012 Savio Fabretti

UNIVERSITÄT BIELEFELD  
FAKULTÄT FÜR PHYSIK

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades

Gutachter:

PD Dr. Andy Thomas

Prof. Dr. Thomas Dahm

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst, und keine anderen als die ausdrücklich angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

(Savio Fabretti)

*November 2012*

# *Inhaltsverzeichnis*

<i>Einleitung</i>	9
<i>Theorie</i>	13
<i>Herstellung</i>	25
<i>Charakterisierung von ex-situ ausgelagerten MgB<sub>2</sub>-Schichten</i>	31
<i>Charakterisierung von in-situ ausgelagerten MgB<sub>2</sub>-Schichten</i>	41
<i>Abhängigkeit der Sprungtemperatur von Schichtdicke, Substrat und Magnesiumfluss</i>	53
<i>Physikalische Parameter</i>	61
<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	71
<i>Literatur</i>	75
<i>Anhang</i>	81



# *Danksagung*

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

PD Dr. Andy Thomas danke ich für die Ermöglichung und Betreuung dieser Arbeit. Bei Prof. Dr. Günter Reiss möchte ich mich für die Möglichkeiten, in seinem Labor zu arbeiten, bedanken.

Ein großes Dankeschön geht auch an alle Kollegen auf D2 für die nette Zusammenarbeit.

Ein weiteres Dankeschön geht an die D2 Peergroup Jana Münchenberger, Patryk Krzysteczko, Markus Schäfers, Zoë Kugler, Volker Drewello, Stefan Niehörster, Marius Schirmer, Inga-Mareen Imort, Daniel Ebke, Oliver Schebaum.

Ein besonderes Dankeschön geht an Manuel Glas, Patrick Thomas, Jan Rogge, Inga-Mareen Imort, Daniel Ebke, Oliver Schebaum für die zahlreichen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Gespräche.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie, besonders bei meiner Frau Jacqueline, meiner Tochter Laura und meinem Sohn Santino für die liebevolle Unterstützung in den letzten Jahren bedanken.





# Einleitung

Die Supraleitung ist eines der spannendsten Gebiete der Festkörperphysik, da sie Aspekte der Quantenmechanik mit praktischen Anwendungen in Medizin und Technik verknüpft. So gehört auf der einen Seite nicht nur der verlustfreie Transport von Strom zu den praktischen Eigenschaften der Supraleitung, sondern es lassen sich auch mit relativ geringem Aufwand sehr hohe Magnetfelder erzeugen. Auf der anderen Seite lassen sich mit einem *superconducting quantum interference device* (SQUID) extrem niedrige Magnetfelder von  $10^{-9}$ T messen.

Seit 1994 ist man sehr an supraleitenden Bor-Verbindungen interessiert. Der große Vorteil liegt hier bei den relativ hohen Sprungtemperaturen sowie der anisotropen Struktur, bei der es zu einer starken Wechselwirkung zwischen Magnetismus und dem Supraleiter kommt.<sup>1</sup>

Obwohl Magnesiumdiborid ( $\text{MgB}_2$ ) schon seit den frühen 1950er Jahren bekannt ist, wurde dessen supraleitende Eigenschaft erst 2001 von Nagamatsu et al. entdeckt.<sup>2</sup> Die dabei für einen BCS Supraleiter sehr hohe Sprungtemperatur von 40 K und die einfache hexagonale Kristallstruktur eröffnete ein neues Forschungsfeld im Bereich der Tieftemperaturphysik.

Zudem machen die großen Kohärenzlängen und die hohe kritische Stromdichte diesen Zweiband-Supraleiter interessant für zahlreiche Anwendungen in der Spintronik und für industrielle Zwecke.<sup>3</sup>

Für spintronische Anwendungen ist man sehr daran interessiert magnetische Tunnелеlemente mit einer hohen Spinpolarisation zu konstruieren, da hohe TMR Effekte mit einer hohen Spinpolarisation einhergehen. Supraleiter bieten eine hervorragende Analyse-methode, um die Spinpolarisation eines Ferromagneten direkt zu detektieren. Gängige Messmethoden sind die Andreev-Reflektion oder das spinpolarisierte Tunneln (SPT). Besonders beim spinpolarisierten Tunneln ist man derzeit auf Aluminium beschränkt, da hierfür ein Supraleiter gefordert ist, der aus Ele-

<sup>1</sup> Cristina Buzea und Tsutomu Yamashita (2001), *Superconductor Science and Technology*, 14, R115; H. Eisaki u. a. (1994), *Physica C*, 235, S. 2539–2540

<sup>2</sup> Jun Nagamatsu u. a. (2001), *Nature*, 40, S. 63–64

<sup>3</sup> C.B. Eom u. a. (2001), *Nature*, 411, S. 558–560; Jun Nagamatsu u. a. (2001), *Nature*, 40, S. 63–64

<sup>4</sup> Cristina Buzea und Tsutomu Yamashita (2001), *Superconductor Science and Technology*, 14, R115

menten mit einer geringen Kernladungszahl besteht. Sowohl Bor als auch Magnesium liegen im Periodensystem unterhalb von Aluminium, sodass sich  $\text{MgB}_2$  als hervorragender Supraleiter für diese Art von Messungen anbietet. Zudem liegt die Londonsche Eindringtiefe von  $\text{MgB}_2$  zwischen 85 nm und 180 nm, welches die Möglichkeit bietet die Spinpolarisation an Materialien mit einer zur Schichtebene senkrechten Magnetisierung nach der Meservey-Tedrow Methode direkt auszumessen.<sup>4</sup>

Nach der supraleitenden Entdeckung von  $\text{MgB}_2$  stieg das wissenschaftliche Interesse enorm an. Gleich nach den ersten beiden Veröffentlichungen im Januar 2001 gab es bereits im ersten Jahr 262 Publikationen auf diesem Gebiet.

Aber auch heute, über 11 Jahre nach der Entdeckung der supraleitenden Eigenschaften, ist das Interesse an dieser Verbindung immer noch erstaunlich. Besonders im Bereich der Spintronik ist das gesamte Potential von  $\text{MgB}_2$  noch lange nicht ausgeschöpft.

Neben der *Molekular-beam-epitaxy* (MBE), der *gepulsten Laser Deposition* (PLD), und der *chemical vapour deposition* (CVD) bietet die *Kathodenzerstäubung* (Sputtern) ebenfalls eine zuverlässige Möglichkeit dünne supraleitende  $\text{MgB}_2$ -Schichten herzustellen. Besonders das Sputtern gilt zur Zeit als der industrielle Maßstab für die Produktion dünner Schichten.

Ziel dieser Arbeit ist es, dünne gesputterte  $\text{MgB}_2$ -Schichten auf (001)  $\text{MgO}$ -Substraten herzustellen und zu charakterisieren. Zahlreiche hochspinpolarisierte Materialien, wie Heusler Verbindungen zeigen eine sehr geringe Gitterfehlstellung auf (001)  $\text{MgO}$ -Substrat. Im Hinblick auf spinpolarisiertes Tunneln, ist es daher notwendig, dass die wesentlichen Eigenschaften wie eine hohe Sprungtemperatur oder die senkrechte Ausrichtung von  $\text{MgB}_2$ -Kristallen erhalten bleiben, um das  $\text{MgB}_2$  als Counterelektrode für SPT Anwendungen zu nutzen.

Zunächst wird in dieser Arbeit auf die theoretischen Grundlagen der  $\text{MgB}_2$ -Verbindung eingegangen. Der darauf folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Herstellung von dünnen gesputterten  $\text{MgB}_2$ -Filmen. Zur Charakterisierung der Kristallstruktur werden die Schichten mit Methoden der Röntgen-Diffraktometrie untersucht. Die darauf folgenden Widerstandsmessungen der  $\text{MgB}_2$ -Filme auf dem  $\text{MgO}$ -Substrat werden mit gesputterten  $\text{MgB}_2$ -Schichten auf Saphir- und Zirkoniumdioxid-Substraten verglichen. Des Weiteren werden die physikalischen Parameter, wie das obere kritische Magnetfeld und die Ginzburg-Landau Kohärenzlänge bestimmt, um die Qualität der gesputterten  $\text{MgB}_2$ -Filme

quantitativ mit den auf eine anderen Art hergestellten Filmen aus der Literatur vergleichen zu können. Abschließend werden die beiden Energielücken anhand eines lateralen MgB<sub>2</sub>-Kontaktes ausgemessen.



# Theorie

*Dieser Abschnitt soll dem Leser einen Überblick über die binäre Verbindung von Magnesium und Bor zu Magnesiumdiborid ( $\text{MgB}_2$ ) geben. Hierbei wird zunächst kurz auf dessen hexagonale Kristallstruktur eingegangen. Darauf folgt ein theoretischer Überblick über die Mechanismen, die die supraleitenden Eigenschaften von  $\text{MgB}_2$  verursachen. Des Weiteren werden gängige Herstellungsmethoden von dünnen  $\text{MgB}_2$ -Schichten vorgestellt und es wird auf die Besonderheiten der in dieser Arbeit verwendeten MgO-Substrate bezüglich der Herstellung von  $\text{MgB}_2$ -Schichten, vor allem durch das Sputtern als Depositionsverfahren, näher eingegangen.*

## Die hexagonale Struktur von $\text{MgB}_2$

Abbildung 1 (folgende Seite) zeigt die hexagonale Struktur eines  $\text{MgB}_2$ -Kristalls seitlich zur planaren a-b Ebene (oben) und senkrecht zur a-b Ebene (unten). Das Kristallgitter baut sich in der senkrechten Orientierung abwechselnd aus Magnesium- und Bor-Schichten auf. In den einzelnen Ebenen bilden die Magnesium-Atome einen hexagonalen Ring, in deren Mitte sich ein weiteres Magnesium-Atom befindet. Die Bor-Ebene bildet ebenfalls einen hexagonalen Ring, jedoch ohne ein zentriertes Bor-Atom ähnlich der Graphitstruktur. Der Durchmesser des hexagonalen Rings beträgt  $3.5 \text{ \AA}$ . In der senkrechten Betrachtungsebene sind die Magnesium-Atome zentriert zwischen zwei Bor-Ebenen positioniert, sodass das Magnesium in einem Bor-Prisma eingeschlossen ist.<sup>5</sup>

Diese Struktur wird der Raumgruppe  $P6/mmm$  zugeordnet. Die Gitterkonstanten der Einheitszelle betragen in der a-b Ebene  $a=3.08 \text{ \AA}$  und in der senkrecht zur a-b Ebene orientierten c-Achse  $c=3.52 \text{ \AA}$ . Somit ist das Kristallgitter leicht anisotrop. Diese räumlich verzerrte Struktur ist vergleichbar mit Hochtemperatursupraleitern wie beispielsweise  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (YBCO). Die Abstände

<sup>5</sup> Jun Nagamatsu u. a. (2001), *Nature*, 40, S. 63–64

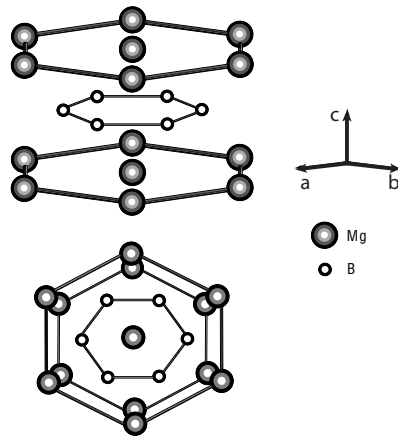


Abbildung 1: Struktur des  $\text{MgB}_2$ -Kristalls parallel (oben) und senkrecht (unten) zur planaren a-b Ebene betrachtet. In der oberen Seitenansicht ist erkennbar, dass die Bor-Schichten planar von den Magnesium-Schichten getrennt sind. Die Draufsicht (unten) zeigt, dass das Magnesium-Atom von einem hexagonalen Bor-Ring umschlossen ist. Die einzelnen Abstände der Bor-Atome in der Ebene sind deutlich geringer als in der senkrechten Ausrichtung. (Aus Nagamatsu et al. Nature 2001)

der Bor-Bor Bindung in der Ebene sind deutlich geringer, als der Abstand zwischen zwei Ebenen, sodass die Bor-Bor Bindungen zwischen der planaren a-b Ebene und der senkrechten c-Richtung ebenfalls anisotrop sind.<sup>6</sup>

<sup>6</sup> J Kortus u. a. (2001), *Physical Review Letters*, 86, S. 4656–4659; I Mazin und Antropov V.P. (2003), *Physica C Superconductivity*, 385, S. 49–65

## $\text{MgB}_2$ als BCS-Supraleiter

Trotz der relativ hohen Sprungtemperatur von 40 K lassen sich die supraleitenden Eigenschaften von  $\text{MgB}_2$  nach der von Baden, Cooper und Schrieffer benannten BCS-Theorie beschreiben. Hiernach ist die kritische Temperatur ( $T_c$ ) mit der Isotopenmasse  $M$  durch

$$T_c \approx M^{-\alpha}$$

verknüpft.<sup>7</sup> Der Isotopenexponent  $\alpha$  wird in der BCS-Theorie mit  $\alpha = 0.5$  angegeben. Messungen des Isotopeneffekts an Bor- und Magnesium-Isotopen ergeben hingegen einen Wert von  $\alpha_{\text{Bor}} = 0.3$  sowie für Magnesium  $\alpha_{\text{Mg}} = 0.02$ .<sup>8</sup>

Beide Werte liegen damit deutlich unter dem aus der BCS-Theorie gegebenen Wert von  $\alpha = 0.5$ . Dennoch zeigt dies, dass die durch die Bor-Schwingungen erzeugten Phononen, mit  $\alpha_{\text{Bor}} = 0.3$ , den Hauptbeitrag für die Supraleitung in der  $\text{MgB}_2$ -Verbindung liefern.<sup>9</sup>

<sup>7</sup> J. Bardeen u. a. (1957), *Physical Review*, 108, 5, S. 1175

<sup>8</sup> D G Hinks u. a. (2001), *Nature*, 411, 6836, S. 457–460

<sup>9</sup> Cristina Buzea und Tsutomu Yamashita (2001), *Superconductor Science and Technology*, 14, R115; D G Hinks u. a. (2001), *Nature*, 411, 6836, S. 457–460

Genauer gibt die BCS-Theorie den folgenden Zusammenhang für die Sprungtemperatur an:<sup>10</sup>

$$T_c = 1.13 \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \exp\left(-\frac{1}{N(E_F)V}\right).$$

Sowohl die hohe Phononenenergie  $\hbar\omega_D$  in der a-b Ebene als auch die hohe Elektronen-Phononen Kopplung  $V$  kann hier als Ursache für die Sprungtemperatur von 40 K angesehen werden.

Die Zustandsdichte an der Fermikante  $N(E_F)$  ist dagegen relativ gering, da keine d-Elektronen in der  $\text{MgB}_2$ -Verbindung vorhanden sind und somit keinen wesentlichen Beitrag für die relativ hohe Sprungtemperatur liefert.

Die Bindungszustände des Bors an der Fermi-Kante werden durch die  $p_{x,y}$ -Orbitale in der Ebene durch die  $\sigma$ -Bindungen ausgebildet, während das  $p_z$ -Orbital senkrecht zur Ebene mit dem s-Orbital des Magnesium eine  $\pi$ -Bindungen eingeht.<sup>11</sup>

In der Bor-Ebene kommt es aufgrund von lateralen Schwingungen zu einer repulsiven Wechselwirkung bezüglich zweier direkt benachbarten Atome. Die dabei entstandene Ladungsverzerrung führt wiederum zu einer attraktiven Wechselwirkung auf jene benachbarter Bor-Atome, die sich nicht auf der selben Schwingungslinie befinden. Aufgrund der Ladungsverzerrung koppeln die Elektronen mit einer Elektronenlücken-Energie (Gap-Energie) von  $\Delta(0)_\sigma = 7.1 \text{ meV}$  stark mit den Bor-Atomen, um welche sich das ausbildende  $\sigma$ -Band konzentriert. Da sich dieser Mechanismus in der zweidimensionalen Ebene abspielt, wird dieses Band als das  $2D$ - $\sigma$ -Band bezeichnet.

In der Abbildung 2 sind die Schwingungsmoden in der Bor-Ebene noch einmal verdeutlicht, wobei hier die attraktiven (A) und die repulsiven (R) Wechselwirkungen schematisch dargestellt sind.<sup>12</sup>

Ebenfalls gilt nach der BCS-Theorie für die Breite des supraleitenden Gaps folgender Zusammenhang:

$$2\Delta(0) = 3.53k_B T_c.$$

Dieses ist allerdings in erster Linie nur für schwach gekoppelte Supraleiter gültig, sodass sich dieser Zusammenhang nicht ohne Weiteres auf einen stark gekoppelten Supraleiter wie  $\text{MgB}_2$  übertragen lässt.

Einen Ausweg bietet das  $\alpha$ -Modell, bei dem es sich um eine phänomenologische Erweiterung zur BCS-Theorie handelt. Hier kann der Quotient

$$\alpha = \frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$$

<sup>10</sup>  $k_B = 1.3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

<sup>11</sup> PC Canfield und GW Crabtree (2003), *Phys Today*, S. 34-40

<sup>12</sup> H Choi u. a. (2002), *Nature*, 418, S. 758-760

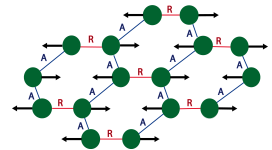


Abbildung 2: Schwingungsmoden in der Bor-Ebene mit den attraktiven (A) und den repulsiven (R) Wechselwirkungen. Entlang der Schwingungslinie (Pfeile) kommt es zu einer Abstoßung der Bor-Atome, welches zu einer attraktiven Wechselwirkung mit den Bor-Atomen senkrecht zur Schwingungslinie führt. (Aus Choi et al. Nature 2002)

<sup>13</sup> JR Clem (1967), *Physical Review*, 153, 2, S. 449–454; Finnemor D.K und D.E Mapother (1965), *Physical Review*, 140, S. 507; D Gubser (1972), *Physical Review B*, 6, 3, S. 827–831; H Padamsee u. a. (1973), *Journal of Low Temperature*, 12, S. 387–411; A. Wlate (2006), *Dissertation, TU Dresden*

<sup>14</sup> Amy Liu u. a. (2001), *Physical Review Letters*, 87, 8, S. 087005

<sup>15</sup> Amy Liu u. a. (2001), *Physical Review Letters*, 87, 8, S. 087005

<sup>16</sup> J. Bardeen u. a. (1957), *Physical Review*, 108, 5, S. 1175; F L Bouquet u. a. (2007), *Europhys. Lett*, 56, cond-mat/0107196, 856. 7 p

<sup>17</sup> H Choi u. a. (2002), *Nature*, 418, S. 758–760

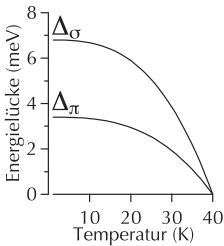


Abbildung 3: Der Verlauf des supraleitenden Gaps in Abhängigkeit der Temperatur. Beide Gaps öffnen sich bei 40 K, wobei die Steigung des  $\Delta_\pi$  Gaps bei tiefen Temperaturen niedriger ist, als die des BCS- $\Delta_\sigma$  Gaps.

<sup>18</sup>  $\hbar = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

<sup>19</sup> V Moshchalkov u. a. (2009), *Physical Review Letters*, 120, 117001

<sup>20</sup>  $\lambda(0)_\sigma / \xi(0)_\sigma = 3.67 > 1/\sqrt{2}$   
 $\lambda(0)_\pi / \xi(0)_\pi = 0.66 < 1/\sqrt{2}$

<sup>21</sup> V Moshchalkov u. a. (2009), *Physical Review Letters*, 120, 117001

auch höhere Werte als das aus der BCS-Theorie begrenzte  $\alpha$  von 3.53 annehmen.<sup>13</sup>

Liu et al. setzen für  $\text{MgB}_2$   $\alpha = 4$ , womit die bislang beste Anpassung für das  $\Delta(0)_{\sigma}$ -Gap erreicht werden konnte.<sup>14</sup>

Neben dem stark in der Ebene gekoppelten  $2D$ - $\sigma$ -Band existiert noch ein senkrecht zur Bor-Ebene schwach gekoppeltes dreidimensionales  $3D$ - $\pi$ -Band. Aufgrund der Coulombabstoßung kommt es zu einer Streuung der Elektronen zwischen den beiden Bändern. Das Gap des  $\pi$ -Bands lässt sich nach Liu et al. mit  $2\Delta_\pi = 1.3k_B T_c$  berechnen.<sup>15</sup> Der Faktor  $\alpha$  liegt mit 1.3 somit deutlich unter dem BCS Verhältnis von 3.53. Beim  $\text{MgB}_2$  lässt sich mit dem relativ kleinen Faktor von 1.3 somit die Temperatur angeben, bei der das  $\pi$ -Gap zusammen mit dem stark gekoppelten  $\sigma$ -Gap zusammenfällt.<sup>16</sup>

Abbildung 3 zeigt den Verlauf der supraleitenden Gaps in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Kurvenverlauf lässt sich durch die Funktion

$$\Delta(T) = \Delta(0) \cdot (1 - (T/T_c)^p)^{1/2}$$

beschreiben. Für  $\text{MgB}_2$  wird der Fitparameter  $p$  für das  $\sigma$ -Band mit  $p_\sigma = 2.9$  und für das  $\pi$ -Band mit  $p_\pi = 1.8$  angegeben.<sup>17</sup> Hierbei zeigt sich, dass sich aufgrund der flacheren Steigung das Gap des  $\pi$ -Bandes langsamer öffnet als die des  $\sigma$ -Bandes. Beide Gaps fallen bei der selben kritischen Temperatur von 40 K zusammen.

Neben den supraleitenden Gaps liefert die BCS-Theorie für beide Bänder zwei unterschiedliche Kohärenzlängen, die sich nach

$$\xi(0) = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)}$$

berechnen lassen.<sup>18</sup> Moshchalkov et al. geben für die Fermigeschwindigkeit  $v_F^\pi = 5.35 \cdot 10^5 \text{ m/s}$  für das  $\pi$ -Band und  $v_F^\sigma = 4.40 \cdot 10^5 \text{ m/s}$  für das  $\sigma$ -Band an. Dabei errechneten sie für die Kohärenzlängen  $\xi(0)_\sigma = 13 \text{ nm}$  und  $\xi(0)_\pi = 51 \text{ nm}$ . Zudem geben sie für die jeweiligen Londonsche Eindringtiefen  $\lambda$  Werte von  $\lambda(0)_\sigma = 47.8 \text{ nm}$  und  $\lambda(0)_\pi = 33.6 \text{ nm}$  an.<sup>19</sup>

Mit dem Ginzburg-Landau Parameter  $\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \geq 1/\sqrt{2}$  lässt sich unterscheiden, ob es sich um einen Supraleiter 1. Art (für das  $\pi$ -Band) oder um einen der 2. Art (für das  $\sigma$ -Band) handelt.<sup>20</sup>

Da beide Bedingungen erfüllt sind, gehört  $\text{MgB}_2$  weder zu den Supraleitern der 1. Art, noch zu jenen der 2. Art und wird daher als Supraleiter vom Typ 1.5 bezeichnet.<sup>21</sup>



# Synthese von MgB<sub>2</sub>-Schichten

## Thermodynamische Randbedingungen

Für die Synthese von MgB<sub>2</sub>-Schichten ist es notwendig dessen thermodynamische Reaktionskinetik zu betrachten. Liu et al. berechneten das thermodynamische Phasendiagramm für *in-situ* hergestellte Proben in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur von MgB<sub>2</sub>-Kristallen. Die optimale Temperatur für ein kristallines und epitaktisches Wachstum bei der *in-situ* Herstellung liegt bei etwa der Hälfte der Schmelztemperatur von 2430°C. Demnach würde die optimale Wachstumstemperatur 1080°C bei einem Partialdruck des Magnesiums von 14.66 mbar betragen. Alternativ geben sie eine Depositionsrate von 0.5 mm/s unter der Voraussetzung an, dass alle Magnesium-Atome während der Deposition am Substrat haften bleiben (Sticking Koeffizient von 1).<sup>22</sup>

Diese Randbedingungen können mit einer konventionellen Sputteranlage nicht erfüllt werden, da neben der hohen Depositionsrate auch der hohe Partialdruck des Magnesiums mit Argon ausgeglichen werden müsste. Die typischen Sputterdrücke liegen bei  $2 \times 10^{-3}$  mbar. Nach Liu bilden sich unterhalb dieser *Idealbedingungen* MgB<sub>2</sub>-Körner aus, deren Größe bei Verringerung des Partialdrucks und der Substrattemperatur (T<sub>s</sub>) abnimmt.<sup>23</sup>

Der Verlauf des Partialdrucks des Magnesiums in Abhängigkeit der Temperatur ist an die thermodynamischen Berechnungen von Liu angelehnt und wird durch die folgenden Funktionen beschrieben. Dabei wird der Druck in Torr, und die Temperatur in Kelvin angegeben. Die untere Bindungsgrenze (*uBg*) ist durch

$$\log(P_{uBg}) = -\frac{7561}{T} + 8.673$$

gegeben. Unterhalb dieser Bindungsgrenze bildet sich zusätzlich zum MgB<sub>2</sub> festes Magnesium. Die obere Bindungsgrenze (*oBg*), nach der es zu einem Magnesium-Mangel kommt, berechnet sich nach

$$\log(P_{oBg}) = -\frac{10142}{T} + 8.562.$$

Oberhalb dieser Bindungsgrenze bilden sich Verbindungen wie MgB<sub>4</sub> und MgB<sub>7</sub> aus.

Das Phasendiagramm in Abbildung 4 (*folgende Seite*) zeigt den Partialdruck des Magnesiums in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Im thermodynamisch stabilen Fenster liegt das Magnesium in der Gasphase neben dem festen MgB<sub>2</sub> vor. Des Weiteren ist der in dieser Arbeit verwendete Sputterdruck von  $2 \times 10^{-3}$  mbar

<sup>22</sup> ZK Liu u. a. (2001), *Applied Physics Letters*, 78, S. 3678; Z Liu, J Lettieri u. a. (2002), *Supercond. Sci. Technol.*, 15, S. 451–457

<sup>23</sup> ZK Liu u. a. (2001), *Applied Physics Letters*, 78, S. 3678; Z Liu, J Lettieri u. a. (2002), *Supercond. Sci. Technol.*, 15, S. 451–457

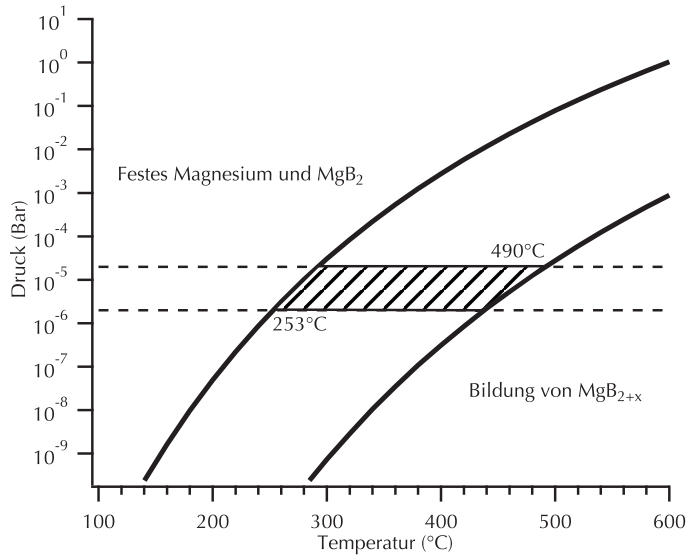


Abbildung 4: Das  $\text{MgB}_2$  Phasendiagramm für den Partialdruck von Magnesium. Hier ist der Druck gegen die Temperatur aufgetragen. Die gestrichelten Linien geben das Fenster für die beim Sputterprozess üblichen Drücke von  $10^{-2}$  mbar und  $10^{-3}$  mbar an. Zwischen diesen Drücken liegt das Temperaturfenster zwischen  $253^\circ\text{C}$  und  $490^\circ\text{C}$ . (Theoretischer Verlauf nach Liu et al.(2001))

abgebildet (*untere Linie*). Das Temperaturfenster (*gestrichelte Linien*) zeigt, dass die notwendige Substrattemperatur bei den üblichen Sputterdrücken zwischen  $253^\circ\text{C}$  und  $490^\circ\text{C}$  liegen muss, um die thermodynamisch stabilen Bedingungen zu erfüllen.

### Substrate

Für ein epitaktisches Wachstum von dünnen  $\text{MgB}_2$ -Schichten sind Substrate notwendig, deren Oberflächen eine rechteckige oder hexagonale Struktur bezüglich der planaren a-b-Ebene des  $\text{MgB}_2$  zeigen.

Als weiteres wichtiges Kriterium sollte das Substrat keinerlei chemische Reaktionen mit dem  $\text{MgB}_2$  bei höheren Auslagerungstemperaturen eingehen, da dieses zu einer Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften des  $\text{MgB}_2$  führen würde.

Neben TiN, TaN und AlN sind auch bei  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{MgO}$  keinerlei Reaktionen bei  $800^\circ\text{C}$  beobachtet worden.<sup>24</sup> Bei den meisten in der Literatur verwendeten Substraten handelt es sich um Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aufgrund der hexagonalen Oberfläche und einer Gitterkonstanten von  $4.76 \text{ \AA}$ . Während  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $600^\circ\text{C}$  ebenfalls keinerlei Reaktionen zeigt, reagiert es jedoch bei  $800^\circ\text{C}$  mit ei-

<sup>24</sup> T He u. a. (2002), *Applied Physics Letters*, 80, S. 291–293

ner alternierenden Zellgröße. Zudem bildet es neben  $\text{MgB}_2$  und  $\text{MgO}$  weitere Verbindungen aus.<sup>25</sup> Während das hexagonale und in c-Richtung orientierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Gitteranpassung von 35% zeigt, bietet rhombisch geschnittenes (R-cut  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) eine gute Alternative. Die Gitterkonstanten betragen hier in der a-b Ebene  $4.76 \text{ \AA} \times 15.39 \text{ \AA}$ . Aufgrund der rechteckigen Oberfläche können so 5  $\text{MgB}_2$  Einheitszellen auf die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche platziert werden, was einen Mismatch von etwa 1% ausmacht. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit R-cut  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Substrate zum Vergleich zu den (001)  $\text{MgO}$ -Substraten benutzt, um die supraleitenden Eigenschaften von  $\text{MgB}_2$  bezüglich des Substrates besser einordnen zu können.

<sup>25</sup> T He u. a. (2002), *Applied Physics Letters*, 80, S. 291–293

### *Herstellungsmethoden dünner $\text{MgB}_2$ -Schichten*

Unabhängig von der Wahl der Präparationsmethode, wie die *Molekular-Beam-Epitaxy* (MBE), *Pulsed-Laser-Deposition* (PLD) oder Sputtern von dünnen  $\text{MgB}_2$ -Schichten unterscheidet man zwischen dem *two-step* und dem *single-step* Wachstum. Beide Herstellungsmethoden sind mit Vor- und Nachteilen behaftet.

Beim *two-step*-Wachstum werden in der Regel zunächst amorphe Bor-*precursor* bei Raumtemperatur bzw. eine Bor-Magnesium Verbindung auf das Substrat aufgetragen, welches als *Precursor* für den weiteren Herstellungsprozess dient. Anschließend werden die Substrate, zusammen mit den Magnesium-Fragmenten, in evakuierte oder mit Argon-Gas gefüllte Glasröhrchen *ex-situ* bis zu  $900^\circ\text{C}$  ausgelagert. Der Vorteil bei dieser Methode liegt in der sehr hohen Kristallinität und der dabei resultierenden Sprungtemperatur von annähernd 40 K. Der Nachteil liegt in der weiteren Verarbeitung, da dieses Verfahren mit einem Vakuumbruch verbunden ist und es somit immer zu Oxidation an der Grenzfläche kommt, sodass sich diese Schichten nicht für Josephson-Kontakte oder Multilayer-Systeme eignen.<sup>26</sup> Aus diesem Grund wird diese Herstellungsmethode in dieser Arbeit nicht verwendet.

<sup>26</sup> M Naito (2004), *Superconductor Science and Technology*, 17, R1–R18

Bei der *single-step*-Herstellungsmethode wird sowohl das Bor als auch das Magnesium direkt auf das Substrat aufgetragen. Hierbei ist es notwendig, dass das Substrat abhängig vom Druck, zwischen  $200^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$  geheizt ist. Bei Temperaturen über  $300^\circ\text{C}$  kommt es aufgrund des hohen Magnesium-Dampfdrucks und der damit verbundenen Flüchtigkeit zu einem deutlichen Magnesium-Mangel.

Bei Temperaturen unterhalb von  $200^\circ\text{C}$  kommt es bei einem

zu hohen Magnesium-Fluss neben  $\text{MgB}_2$  auch zu einer festen Magnesium-Formation. Ist der Magnesium-Fluss dagegen zu gering bilden sich Verbindungen wie  $\text{MgB}_4$  aus. Anschließend können die Proben *in-situ* ausgelagert werden, was ein bedeutender Vorteil für die weitere Verarbeitung ist, da sich hier der hohe Magnesiumdampfdruck ausnutzen lässt und so die passende Stöchiometrie *feinjustiert* werden kann. Die höchste berichtete Sprungtemperatur wurde durch *hybrid physical-chemical vapour deposition* (HV-PVCVD) von Jin et al. mit einem  $T_c$  von 41.3 K auf SiC-Substrat erreicht.<sup>27</sup> Ebenfalls sehr gute Ergebnisse lassen sich mit der MBE erzielen, bei denen  $T_c$  bei 35.2 K liegt.<sup>28</sup>

Die folgende Tabelle soll einen Überblick über die Herstellungsmethoden geben, bei denen zumindest Bor oder Magnesium gesputtert wurde.<sup>29</sup>

Erstautor	Methode	$T_c$ (K)
Saito	Zwei Targets, Karussell-Sputtern	28
Park	B-Sputtern/Mg-Dampfen	20-37
Ermolov	Mg- $\text{MgB}_2$ pellet Target	24
Ahn	Single Target / co-Sputtern	24
Lee	Bor-Sputtern, Mg mit Pocket Heater gedampft	21-35
Kim	Simultanes Sputtern und Dampfen	14
Lee	co-Sputtern	ca.25
Micunek	co-Sputtern / <i>ex-situ</i> Quarztube ausgelagert	35
Schneider	co-Sputtern	28
Schneider	B-Sputtern und Mg gedampft	36
O'Brien	co-Sputtern	28
Shimakage	Karussell-co-Sputtern	29
Ulucan	composite Target / <i>ex-situ</i> Quarztube ausgelagert	30.5

Bislang wurden lediglich  $\text{MgB}_2$ -Schichten von O'Brien, Schneider und Lee auf eine zu dieser Arbeit vergleichbaren Art des co-Sputterns hergestellt. Dabei konnte von Schneider et al. eine Sprungtemperatur von 28 K durch ein nachträgliches Auslagern in Argon-Atmosphäre erreicht werden.<sup>30</sup>

Die in dieser Arbeit hergestellten Proben wurden durch co-Sputtern hergestellt und zunächst *ex-situ* ausgelagert um die optimalen Prozessparameter zu extrahieren. Anschließend wurden die Proben vollständig in einem *in-situ* Prozess hergestellt.

## Definition der Sprungtemperatur

Der Übergang von der normalleitenden in die supraleitende Phase lässt sich nach Definition nur durch den Meißner-Ochsenfeld Effekt nachweisen. Bei dünnen Schichten, deren Londonsche Eindringtiefe größer als die Dicke der supraleitenden Schicht ist, lässt

<sup>27</sup> B B Jin u. a. (2004), *Superconductor Science and Technology*, 18, 1, S. L1–L4

<sup>28</sup> Erven u. a. (2002), *Applied Physics Letters*, 81, 26, S. 4982–4984

<sup>29</sup> J Ahn u. a. (2003), *Physica C*, S. 388–389; S Ermolov u. a. (2001), *JETP Letters*, 73, S. 557–561; H Kim u. a. (2009), *IEEE transactions on applied superconductivity*, 19, 3; S Lee, J Ahn u. a. (2003), *Superconductor Science and Technology*, 16, S. 1550–1553; S Lee, K Chen u. a. (2009), *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, 19, 3, S. 2811–2814; R. Mičunek u. a. (2006), *Physica C*, 435, S. 78–81; A O Brian u. a. (2009), *Physica C*, 469, S. 39–43; S.C. Park u. a. (2009), *Physica C*, 469, S. 1574–1577; A Saito u. a. (2002), *Superconductor Science and Technology*, 15, S. 1325–1329; Atsushi Saito u. a. (2001), *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, S. 127; R Schneider u. a. (2005), *Physica C*, 432, S. 89–95; H Shimakage, S Miki und K Tsujimoto (2005), *IEEE transactions on applied superconductivity*, 15, S. 3269–3272; S Ulucan u. a. (2007), *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9, S. 449–452

<sup>30</sup> R Schneider u. a. (2005), *Physica C*, 432, S. 89–95

sich dieser Effekt und somit bei den in dieser Arbeit hergestellten Proben nicht beobachten, da das angelegte Magnetfeld den Supraleiter durchdringen kann. Ferner ist eine Messung der spezifischen Wärme mit den in Bielefeld zur Verfügung stehenden Apparaten nicht möglich.

In der Literatur wird die Sprungtemperatur anhand des Phasensprungs einer  $R(T)$  Kennlinie unterschiedlich definiert:

Nach dem 50%-Kriterium wird  $T_c$  bei 50% des normierten Widerstandes unmittelbar vor dem Phasenübergang angegeben. Dieses Kriterium ist an die Fluktuationstheorie von Aslamazov und Larkin angelehnt.<sup>31</sup> Nachteilig an dieser Definition ist, dass nichts über die Übergangswerte  $\Delta T_c$  ausgesagt werden kann, die üblicherweise definiert ist als

$$\Delta T_c = T_c - T_c^0$$

wobei  $T_c^0$  die Temperatur ist, bei der der Widerstand Null ist. Das  $\Delta T_c$  gilt als ein Maß für die Homogenität und die Reinheit der Schicht. Polykristalline Strukturen und Verunreinigungen verursachen ein breites  $\Delta T_c$ , da möglicherweise nicht alle Bereiche der Schicht gleichzeitig supraleitend werden. Jung et al. begründen die Zunahme von  $\Delta T_c$  mit einer Änderung der Korngröße und deren Leitfähigkeit.<sup>32</sup>

Eine weitere verbreitete Definition ist das 90%-10%-Kriterium. Dabei wird die Widerstandskurve, ebenfalls kurz vor dem theoretischen Phasensprung, auf einen festen Wert normiert. Nachdem der Widerstand bei 90% des normierten Wertes liegt, wird dieses als  $T_c$  definiert. Bei 10% des normierten Ursprungswertes definiert man  $T_c^0$ . Die Übergangswerte setzt sich dann aus 90% und 10% vom normierten Widerstandswert zusammen. Diese Definition ist sinnvoll, wenn der Phasenübergang sehr schmal ist. Bei einer Verbreiterung von  $\Delta T_c$ , wie sie beim Abkühlen im Magnetfeld auftritt, kann der Phasensprung unterhalb von 10% sehr stark *ausschmieren*, sodass dieses Kriterium als eine optimistische Abschätzung von  $\Delta T_c$  angesehen werden kann. Zudem lässt sich nach diesem Kriterium nichts über das Restwiderstandsverhältnis *Residual Resistance Ratio* (RRR) aussagen, da sich die Regressionsgerade nicht an den eigentlichen Phasensprung definieren lässt. Dennoch wird diese Definition bei den in dieser Arbeit durchgeführten Anisotropiemessungen angewendet, da sich dieses als allgemeiner Standard für diese Art von Messungen in der Fachliteratur bewährt hat.

Hauptsächlich wird im Verlauf dieser Arbeit die Sprungtemperatur ( $T_c^{onset}$ ) an dem Schnittpunkt zweier Regressionsgeraden

<sup>31</sup> LG Aslamazov und AI Larkin (1968), *Physics Letters A*, 26

<sup>32</sup> C U Jung u. a. (2001), *Applied Physics Letters*, 78, 26, S. 4157

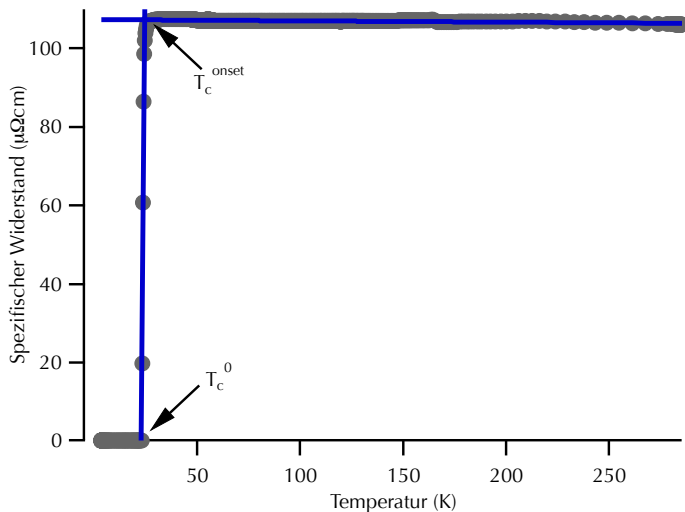


Abbildung 5: Die Sprungtemperatur  $T_c^{onset}$  ergibt sich aus dem Schnittpunkt der senkrechten Geraden und der waagrecht angepassten RRR-Funktion. Der Schnittpunkt der senkrechten Geraden mit der Temperatur gibt  $T_c^0$  an.

<sup>33</sup> Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die *onset*-Sprungtemperatur kurz  $T_c$  abgekürzt.

definiert.<sup>33</sup> Die Abbildung 5 zeigt eine Widerstandsmessung aus einer aus dieser Arbeit exemplarisch gemessenen Probe. Hier wird zunächst das RRR angepasst, welches das Verhältnis des spezifischen Widerstandes bei 280 K zur nominellen Sprungtemperatur von  $MgB_2$  bei 40 K angibt.

Chen et al. zeigten, dass sich der Verlauf des spezifischen Widerstandes  $\rho(T)$  nach

$$RRR = a + bT^c$$

<sup>34</sup> X Chen u. a. (2001), *Physical Review B*, 65, 2, S. 024502

anpassen lässt, wobei  $a, b$  und  $c$  die Anpassungsparameter sind.<sup>34</sup> Nach Chen ist der Fit-Parameter  $c$  eng mit dem Magnesium-Gehalt der Probe verknüpft und nimmt in Abhängigkeit des Magnesiumgehaltes in der Schicht ab. Für sehr reine Proben liegt  $c$  üblicherweise zwischen 3 und 5. Bei verschmutzten Supraleitern liegt  $c$  üblicherweise bei 2. Der Fitparameter  $a$  gibt den verlängerten Schnittpunkt mit der  $\rho(T)$ -Achse und der Fitparameter  $b$  die Steigung von  $\rho(T)$  an. Die Werte von RRR unterscheiden sich in der Literatur sehr stark voneinander. Sehr reine Bulk-Proben mit einem  $T_c$  von 40 K zeigen ein RRR von bis zu 27. Bei dünnen Filmen oder starken Verunreinigungen kann das RRR bis zu einem Wert von 1 abfallen.<sup>35</sup>

<sup>35</sup> Cristina Buzea und Tsutomu Yamashita (2001), *Superconductor Science and Technology*, 14, R115

Anschließend wird eine Gerade auf die Senkrechte des Pha-

sensprunges angepasst. Anhand der verlängerten Anpassungen wird  $T_c$  im Schnittpunkt der beiden Geraden definiert. Der Schnittpunkt mit der Temperaturachse und der senkrechten Geraden ergibt schließlich  $T_c^0$ .





# Herstellung

Dieser Abschnitt behandelt die allgemeine Grundlagen zur Herstellung von dünnen  $\text{MgB}_2$ -Schichten durch Magnetron DC-RF co-Sputtern. Zunächst wird der in dieser Arbeit verwendete Schichtaufbau vorgestellt. Anschließend wird auf die relativ hohe Sputterrate von Magnesium und die damit verbundene Herausforderung für das stöchiometrische Verhältnis von 1:2 eingegangen. Abschließend wird die Deposition auf beheiztem Substrat thematisiert.

## Schichtaufbau und technische Randbedingungen

Sofern in dieser Arbeit nicht ausdrücklich erwähnt, wurden die  $\text{MgB}_2$ -Schichten auf (001)  $\text{MgO}$ -Substrate deponiert. Abbildung 6 zeigt exemplarisch den Schichtaufbau der in dieser Arbeit verwendeten Proben.

Vor dem Depositionsprozess wurde das Substrat zunächst mit Ethanol und Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurde ein 5 nm dicker  $\text{MgO}$  (Seedlayer) gesputtert um mögliche an der Oberfläche vorhandenen Verunreinigungen abzudecken. Der Seedlayer wurde in einer Sputteranlage der Firma **Leybold** mit einem Basisdruck von  $1 \times 10^{-7}$  mbar auf dem Substrat aufgetragen. Während des Sputterprozesses betrug der Argondruck  $2.3 \times 10^{-2}$  mbar bei einer angelegten Leistung von 115 W.

Anschließend wurde die Probe durch eine Vakuumschleuse in eine Sputteranlage der Firma **BesTec** mit Konfokaler Magnetrongeometrie geschleust. Diese Anlage bietet neben einer beheizbaren Substralthalterung die Möglichkeit des co-Sputterns. Neben dem beheizten Sputtern, kann die Probe anschließend *in-situ* bis zu  $1000^\circ\text{C}$  ausgelagert werden. Der Basisdruck beträgt in der Sputterkammer  $5 \times 10^{-9}$  mbar. Direkt nach dem Wechsel in die zweite Sputterkammer wurde die zuvor deponierte  $\text{MgO}$ -Schicht eine Stunde bei  $450^\circ\text{C}$  ausgelagert. Dieses dient dem Zweck, Gitterfehlstellungen des zuvor deponierten  $\text{MgO}$  zu

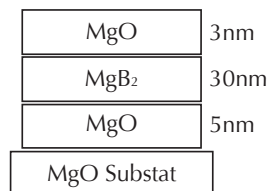


Abbildung 6: Schematischer Schichtaufbau der in dieser Arbeit verwendeten Proben

korrigieren.

Nachdem der MgO-Seedlayer ausgelagert wurde, ist nach Erreichen der *Soll*-Temperatur eine Stunde gewartet worden, bevor mit dem eigentlichen Sputterprozess begonnen wurde. Die gewählte Substrattemperatur ( $T_S$ ) lag zwischen 270°C und 310°C. Anschließend wurde das MgB<sub>2</sub> direkt auf dem beheizten Substrat deponiert.

Die Bor- und Magnesium-Sputterquellen lassen sich unabhängig voneinander betreiben. Dabei sind die Proben nicht genau senkrecht über den Sputterquellen positioniert, sondern werden in einem Winkel von jeweils 30° besputtert. Damit das Substrat homogen beschichtet werden kann, rotiert der Substrathalter mit einer Geschwindigkeit von 5 U/min um seine eigene Achse.

Da es sich beim Bor um ein *Semi-Metall* handelt, wurde dieses von einer 3" *radio frequency*-Quelle gesputtert (RF-Sputtern). Das Magnesium wurde von einer 3" (direct current)-Quelle gesputtert (DC-Sputtern). Der Argon-Druck lag während des Sputterprozesses konstant bei  $2 \times 10^{-3}$  mbar.

Abhängig von der Präparationsmethode wurde eine dünne Bor-Schicht auf das MgB<sub>2</sub> aufgetragen und abschließend mit einer 3 nm dicken MgO-Deckschicht abgedeckt um den Supraleiter vor weiterer Oxidation zu schützen. Ohne diese Schutzschicht würden sich an der Oberfläche zusätzlich zum MgB<sub>2</sub> Oxide wie BO<sub>x</sub> oder MgBO bilden.<sup>36</sup> Van Erven et al. konnten zeigen, dass sich die Rauigkeit des MgB<sub>2</sub> Films mit einer MgO-Deckschicht verringern lässt. Dies ist eine Voraussetzung für die erfolgreiche Herstellung von MgB<sub>2</sub> Tunnелеlementen.<sup>37</sup>

### Sputterrate von Magnesium

Unter Berücksichtigung der thermodynamischen Randbedingungen müssen die Depositionsraten des Magnesiums und des Bors auf ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:2 angepasst werden. Die Sputterraten können dabei über die angelegte Leistung oder den Sputterdruck reguliert werden.

Das Histogramm in Abbildung 7 zeigt den Vergleich der Sputterraten von Magnesium bei einer angelegten Leistung von 15 W, sowie die des Bors bei einer angelegten Leistung von 300 W und einem Sputterdruck von  $2 \times 10^{-3}$  mbar. Die Sputterraten gehen linear mit der angelegten Leistung einher und wurden mit einem Schwingquarz bestimmt, der sich unmittelbar vor dem Substrat positionieren lässt.<sup>38</sup>

Hierbei wird deutlich, dass die Stöchiometrie von 1:2 nicht

<sup>36</sup> RF Klie, JC Idrobo, ND Browning, KA Regan u. a. (2001), *Applied Physics Letters*, 79, S. 1837; RF Klie, JC Idrobo, ND Browning, A Serquis u. a. (2002), *Applied Physics Letters*, 80, S. 3970; R Singh u. a. (2008), *Supercond. Sci. Technol.*, 21, S. 015018

<sup>37</sup> Erven u. a. (2002), *Applied Physics Letters*, 81, 26, S. 4982–4984

<sup>38</sup> K Wasa und S Hayakawa (1992), *Noyes Publications, Westwood, New Jersey U.S.A*

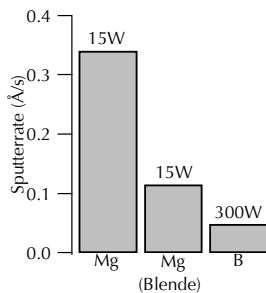


Abbildung 7: Sputterrate von Magnesium und Bor. Die Sputterrate liegt bei einer angelegten Leistung von 15 W bei 0.34 Å/s. Mit einer Lochblende kann diese auf 0.11 Å/s reduziert werden. Die Sputterrate von Bor liegt bei einer angelegten Leistung von 300 W bei 0.049 Å/s.

durch alleiniges Verändern der Leistung erreicht werden kann. Die Sputterrate von Magnesium liegt bei einer Leistung von 15 W bei  $0.34 \text{ \AA}/\text{s}$ . Zu einer geringeren Sputterleistung überzugehen ist nicht sinnvoll, da sich unterhalb von 15 W kein stabiles Argonplasma über dem Target ausbreitet.

Um die Depositionsrate weiter zu reduzieren, wurde eine Lochblende mit einer Bohrung von 30 mm konstruiert, die sich etwa 7 cm über der Magnesium-Quelle befindet. Aufgrund dieser Modifikation konnte die Sputterrate auf  $0.11 \text{ \AA}/\text{s}$  bei gleicher Leistung um etwa das 3-Fache reduziert werden.

Der Vergleich zeigt außerdem, dass die Sputterrate von Bor bei einer Leistung von 300 W bei lediglich  $0.049 \text{ \AA}/\text{s}$  liegt, d.h. dass trotz der Lochblende der Anteil des Magnesiums gegenüber des Bors um das 2.24-Fache größer ist.

## *Sputtern auf beheiztem Substrat*

Aus zwei Gründen ist es notwendig  $\text{MgB}_2$  auf beheiztem Substrat aufzutragen. Zum Einen lässt sich das stöchiometrische Verhältnis von 1:2 nicht allein durch Variation der Sputterleistung einstellen. Zum Anderen ist es aufgrund der thermodynamischen Randbedingungen notwendig, dass das Substrat beheizt ist. Das thermodynamische Fenster gibt dabei die Randbedingungen vor, sodass bei einer gegebenen Substrattemperatur die Sputterrate des Magnesiums angepasst werden muss (vgl. Abb. 4).

## *Variation der Magnesium-Sputterrate auf beheiztem Substrat*

Der lineare Zusammenhang der Sputterraten ist bei der Depositionsrate nicht mehr gegeben. Während die Depositionsrate von Magnesium bei Raumtemperatur und einer angelegten Leistung von 30 W bei  $0.6 \text{ \AA}/\text{s}$  liegt, reduziert sie sich bei einer Substrattemperatur von  $300^\circ\text{C}$  auf  $0.55 \text{ \AA}/\text{s}$ . Oberhalb von  $300^\circ\text{C}$  war es nicht mehr möglich die Schichtdicke von Magnesium durch Röntgendiffraktometrie anzufitten, da, unabhängig von der Sputterzeit, kaum noch Magnesium auf dem Substrat vorhanden war. Dieses Verhalten lässt sich auf den hohen Dampfdruck des Magnesiums zurückführen. Die Depositionsrate des Bors kann in Abhängigkeit der Depositionstemperatur als annähernd konstant angesehen werden und wird im Verlauf dieser Arbeit nicht variiert.

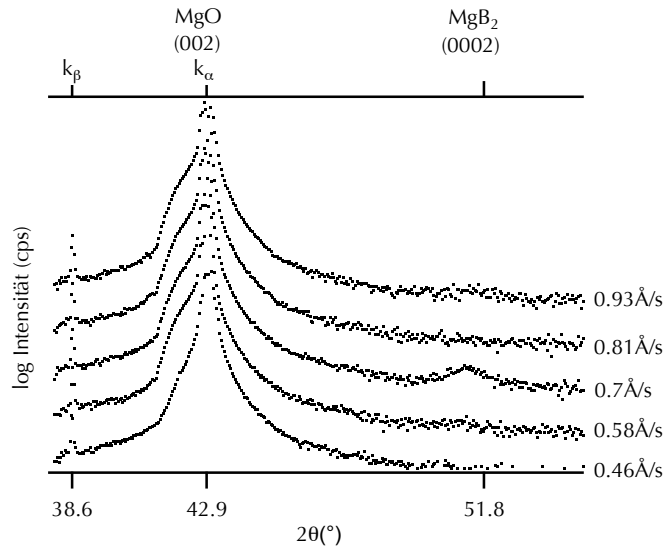


Abbildung 8:  $\Theta - 2\Theta$ -Scan bei unterschiedlichen Magnesium-Sputterraten mit einer konstanten Substrattemperatur von 284°C. Hier ist lediglich der (0002) MgB<sub>2</sub>-Peak bei einer gewählten Magnesiumsputterrate von 0.7 Å/s erkennbar.

Kim et al. geben einen Magnesium-Dampfdruck von  $1.3 \times 10^{-7}$  mbar bei 210°C an, der auf 1.3 mbar bei 600°C ansteigt.

Nach dem in Abbildung 7 dargestellten Schema muss trotz der Lochblende und der reduzierten Sputterleistung von 15 W das Magnesium-Verhältnis um den Faktor 4.48 reduziert werden. Dabei wird der hohe Magnesium-Dampfdruck ausgenutzt, sodass sich die Feinjustage der Magnesium-Menge über die Substrattemperatur ( $T_S$ ) regulieren lässt.

Unter Berücksichtigung der hohen Magnesium-Abdampfrate und der thermodynamischen Randbedingungen lässt sich die Substrattemperatur auf etwa 300°C eingrenzen, sodass man sich zum Einen im thermodynamisch stabilen Fenster befindet und zum Anderen die hohe Flüchtigkeit des Magnesiums während des Sputterprozesses ausnutzt.

Abbildung 8 zeigt einen  $\Theta - 2\Theta$ -Scan bei unterschiedlichen Magnesium-Sputterraten zwischen 0.46 Å/s bis 0.93 Å/s und einem konstant gehaltenem  $T_S$  von 284°C. Die Sputterrate des Bors lag hierbei konstant bei 300 W und die Schichtdicke betrug für jede Probe etwa 30 nm. Der zur c-Achse gehörige (0002) MgB<sub>2</sub>-Peak zeigt seine höchste Intensität bei einer Sputterrate von 0.7 Å/s. Bei diesem Peak handelt es sich um einen Fundamentalpeak,

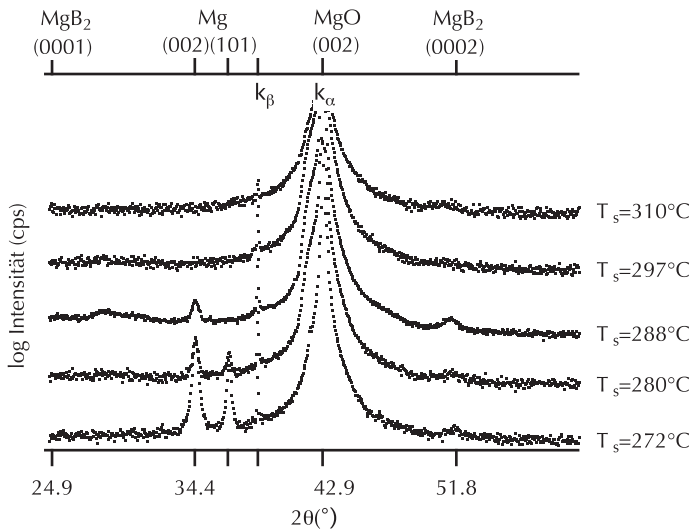


Abbildung 9:  $\Theta - 2\Theta$ -Scan bei verschiedenen Substrattemperaturen  $T_s$  während des Sputterprozesses.  $T_s = 288^\circ\text{C}$  zeigt die (002) und (101) Magnesium-Peaks und den zur c-Achse gehörigen (0002)  $\text{MgB}_2$ -Peak. Für alle Untersuchungen wurde die  $\text{Cu-K}\alpha$  Strahlung genutzt. Die Sputterrate des Magnesiums lag bei  $0.7 \text{ \AA/s}$ .

der sich immer bei einer Kristallisation von  $\text{MgB}_2$ -Kristallen bilden sollte.<sup>39</sup> Ober- und unterhalb dieser Sputterraten ist kein  $\text{MgB}_2$ -Peak erkennbar. Aus diesem Grund wurde zunächst die Magnesium-Sputterrate auf  $0.7 \text{ \AA/s}$  konstant gehalten.

<sup>39</sup> S Bu u. a. (2002), *Applied Physics Letters*, 81, 10, S. 1851–1853

### Variation der Substrattemperatur bei konstantem Magnesiumfluss

Wie bereits diskutiert, kann aufgrund des hohen Magnesium-Dampfdruckes die Feinjustage des Magnesiumgehalts über die Substrattemperatur reguliert werden. Diese Proben zeigen eine grobe polykristalline Struktur, sodass es nicht möglich ist, deren Schichtdicke durch Röntgenreflektometrie (XRR) genau zu bestimmen. Die Substrattemperatur wurde zwischen  $272^\circ\text{C}$  und  $310^\circ\text{C}$  variiert.

Abbildung 9 zeigt einen  $\Theta - 2\Theta$ -Scan von Proben mit verschiedenen Substrattemperaturen.

Bei einer Substrattemperatur zwischen  $272^\circ\text{C}$  und  $288^\circ\text{C}$  sind sowohl der (002) als auch der (101) Magnesium-Peak erkennbar, welches auf einen Magnesiumüberschuss hindeutet. Die Intensität beider Peaks nimmt mit zunehmenden  $T_s$  ab, was auf eine Reduktion des Magnesiums aufgrund des hohen Dampfdrucks

zurückzuführen ist. Daneben lässt sich bereits bei einem  $T_S$  von 272°C bis 288°C der senkrecht orientierte (0002)  $MgB_2$ -Peak beobachten, dessen Intensität oberhalb von 288°C wieder abnimmt.

Für weitere Untersuchungen in dieser Arbeit wurde daher die Substrattemperatur auf 288°C konstant gehalten. Nach dem *ex-situ* Auslagerungsprozess konnte die Schichtdicke mittels Röntgenreflektometrie (XRR) auf  $30 \pm 3$  nm angefittet werden.

Bei den in dieser Arbeit hergestellten Filmen konnte der supraleitende Phasenübergang sowohl bei den *in-situ* als auch bei den *ex-situ* ausgelagerten Proben bei einem Substrattemperaturfenster zwischen  $T_S = 272^\circ\text{C}$  und  $T_S = 288^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Dieses stimmt gut mit den Beobachtungen von Kim et al. überein, die unterhalb von einem  $T_S$  von 250°C trotz einer eingestellten Stöchiometrie von 1:2 keine Supraleitung beobachten konnten. Sie begründen dieses mit einer schlechten Kristallisation und kleinen Korngrößen.<sup>40</sup>

Oberhalb von 300°C bilden sich aufgrund des Magnesium-Mangels keine  $MgB_2$ -Kristalle. Auch dieses passt gut zu den Ergebnissen von Kim, der sich dabei auf einen Magnesiumfluss von 1 Å/s bezieht.

Die Magnesium-Sputterrate liegt bei dieser Serie ohne Lochblende bei 0.7 Å/sec. Dieses zeigt, dass sich auch bei einem reduzierten Magnesiumfluss von 30% die Stöchiometrie maßgeblich über die Substrattemperatur regulieren lässt.

Diese Beobachtungen stimmen ebenfalls sehr gut mit den Ergebnissen von Kim überein. Sie stellten ihre  $MgB_2$ -Filme durch PLD her. So konnten sie das stöchiometrische Verhältnis von 1:2 bei einem  $T_S$  von 300°C erreichen. Bei höheren Temperaturen veränderte sich die Stöchiometrie auf 1:4 bei  $T_S = 350^\circ\text{C}$  bzw. auf 1:5 bei  $T_S = 400^\circ\text{C}$ .

Bemerkenswert hierbei ist, dass zunächst bei den nicht ausgelagerten Proben ebenfalls keine Supraleitung beobachtet werden konnte. Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, macht dieses ein nachträgliches Auslagern notwendig.

<sup>40</sup> J Kim u. a. (2003), *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 13, 2, S. 3238–3241

# Charakterisierung von *ex-situ* ausgelagerten MgB<sub>2</sub>-Schichten

In diesem Kapitel werden die gesputterten MgB<sub>2</sub>-Schichten behandelt, die *ex-situ* bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert wurden. Dabei wird die kristalline Struktur mittels XRD und die Oberfläche mit dem Atomic-Force-Microscope (AFM) untersucht. Bei den anschließenden Transportmessungen werden die Sprungtemperaturen dieser Proben miteinander verglichen. Die Ergebnisse dieses Kapitels werden in Kürze im "Journal of Superconductivity and Novel Magnetism" veröffentlicht.

## Oberflächen- und Strukturcharakterisierung

Im vorigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass sich die passende Stöchiometrie der MgB<sub>2</sub>-Verbindung nicht allein durch Variation der Magnesiumsputterrate einstellen lässt, sondern dass es notwendig ist, dass das Substrat während der Deposition beheizt wird. Da bei keiner der nichtausgelagerten Proben der supraleitende Phasenübergang beobachtet werden konnte, wurde mit jener Probe weitergearbeitet, dessen Magnesium-Peak im XRD die geringste Intensität und der MgB<sub>2</sub>-Peak die höchste Intensität zeigte (vgl. Abb. 9). Die Magnesiumsputterrate beträgt in diesem Abschnitt 0.7 Å/s und die Substrattemperatur liegt konstant bei 288°C. Die Schichtdicke des MgB<sub>2</sub> kann in erster Näherung auf 30 nm abgeschätzt werden. Zusätzlich wurden die Proben mit einer 3 nm dicken MgO-Schicht abgedeckt, bevor sie anschließend für eine Stunde bei verschiedenen Temperaturen *ex-situ* in einem Vakuumofen ausgelagert wurden. Abbildung 10 zeigt exemplarisch den Schichtaufbau der in diesem Kapitel hergestellten Proben.

Ziel dieses Kapitels ist es zu zeigen, dass ein nachträgliches Auslagern notwendig ist, um den Magnesiumgehalt noch weiter zu reduzieren. Dabei zeigt sich, dass sich bereits bei einer geringen Auslagerungstemperatur von 450°C das überschüssige Ma-

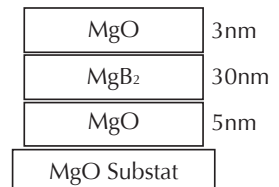


Abbildung 10: Schematischer Schichtaufbau der in dieser Arbeit verwendeten Proben.

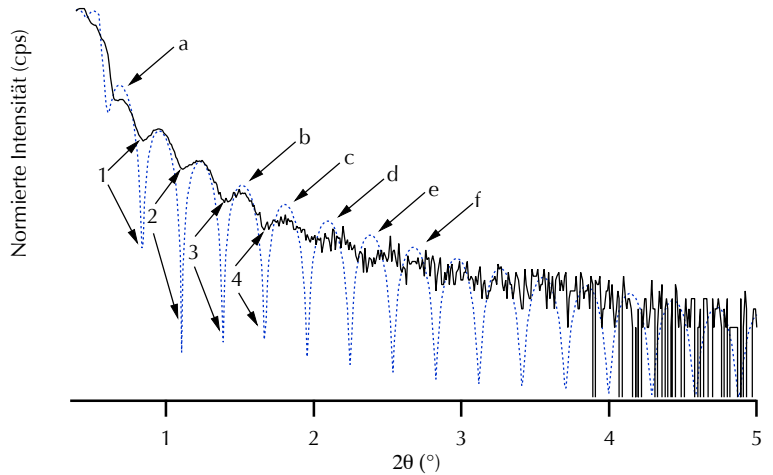


Abbildung 11: Gemessene XRR-Scan(schwarz) und theoretischer Verlauf einer glatten 30 nm dicken Schicht. Die Lage der Minima (1–4) stimmt sehr gut mit dem theoretischen Verlauf überein. Die überstehenden Maxima (a-f) zeigen, dass die Oberfläche des Substrates rauer ist als für die theoretisch angenommene Kurve.

<sup>41</sup> Z Y Fan u. a. (2001), *Applied Physics Letters*, 79, 1, S. 87; Z Liu, D Schlom u. a. (2001), *Applied Physics Letters*; X X Xi u. a. (2002), *Supercond.Sci.Technol*, 15, S. 451–457

gnesium verflüchtigt. Bei zu hohen Auslagerungstemperaturen kommt es jedoch zu einer Dekomposition der MgB<sub>2</sub>-Kristalle.<sup>41</sup>

### Röntgenstrukturanalyse

Wie bereits erwähnt konnte die Schichtdicke der MgB<sub>2</sub>-Schichten auf 30 nm abgeschätzt werden. Abbildung 11 zeigt das Röntgenreflektometriemessung (XRR) der MgB<sub>2</sub>-Schicht auf MgO-Substrat. Die schwarze Kurve zeigt die gemessene XRR-Kurve, wobei die blaue Kurve den theoretischen Verlauf einer glatten 30 nm dicken Schicht darstellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Lage der Minima (1 – 4) mit dem theoretischen Verlauf sehr gut übereinstimmen, mit zunehmenden Winkel gehen diese jedoch im Rauschen unter. Die Schichtdicke lässt sich für einen Winkel kleiner 5° nach

$$d = \frac{\lambda}{\Delta 2\theta}$$

abschätzen, wobei  $\lambda$  die benutzte Cu-k<sub>α</sub> Wellenlänge von 1.5418 Å und  $\Delta$  die Distanz zwischen den Minima ist. Zudem ist die Amplitude der gemessenen Kurve deutlich geringer als der theoretische Verlauf, was auf eine sehr starke Rauigkeit der Oberfläche hin-



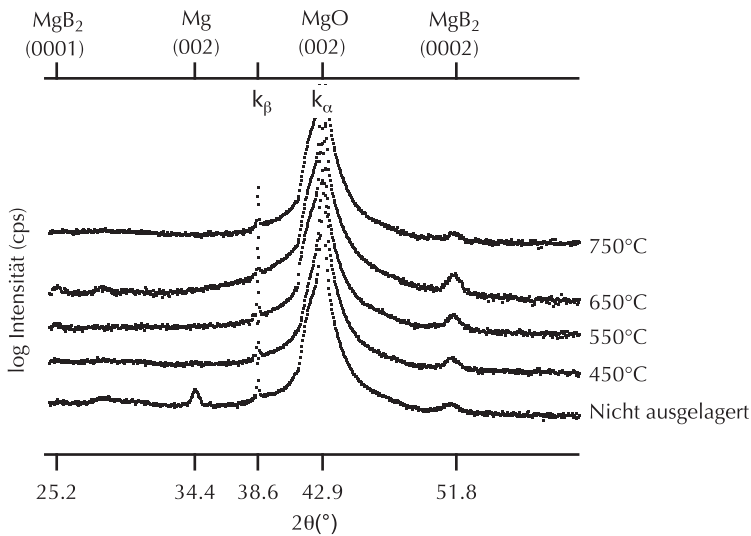


Abbildung 12:  $\Theta - 2\Theta$ -Scan bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen. Die Proben wurden bei einer Substrattemperatur von 288°C hergestellt und jeweils eine Stunde *ex-situ* ausgelagert. Es ist erkennbar, dass es zu einem Herauswachsen des (0002) MgB<sub>2</sub>-Peaks bis zu einer Auslagerungstemperatur von 650°C kommt. Zudem deutet sich hier der zum (0002) MgB<sub>2</sub> gehörige (0001) MgB<sub>2</sub>-Peak an. Bei einer Auslagerungstemperatur von 750°C nimmt die Intensität des MgB<sub>2</sub>-Peaks wieder ab.

deutet. Die überstehenden Maxima der theoretischen Kurve (a-f) sind auf die Rauigkeit des Substrates zurückzuführen, da hier von einer glatten Oberfläche ausgegangen wurde.

Abbildung 12 zeigt den  $\Theta - 2\Theta$ -Scan bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen. Bereits bei einer Auslagerungstemperatur von 450°C ist der (002) Magnesium-Peak nicht mehr erkennbar. Die Intensität des fundamentalen (0002) MgB<sub>2</sub>-Peak nimmt zunächst bis zu einer Auslagerungstemperatur von 650°C zu, woraufhin sich bei 750°C eine Abnahme der Intensität zeigt. Zusätzlich zeigt sich neben dem (0002) MgB<sub>2</sub> bei 650°C der dazugehörige (0001) MgB<sub>2</sub>-Peak bei 25.2°.

Um sowohl das Kristallvolumen als auch die Position des (0002) MgB<sub>2</sub>-Peaks zu quantifizieren wird dessen Verlauf in Abbildung 13 (folgende Seite) noch einmal dargestellt. Die Fläche unter dem (0002) MgB<sub>2</sub> Peak ist direkt proportional zu dessen Kristallvolumen und nimmt bis zu einer Auslagerungstemperatur von 550°C zu (schwarze Linie). Bis zu einer Temperatur von 650°C bleibt diese annähernd konstant. Bei 750°C nimmt das Kristallvolumen deutlich ab. Somit befindet sich das Maximum

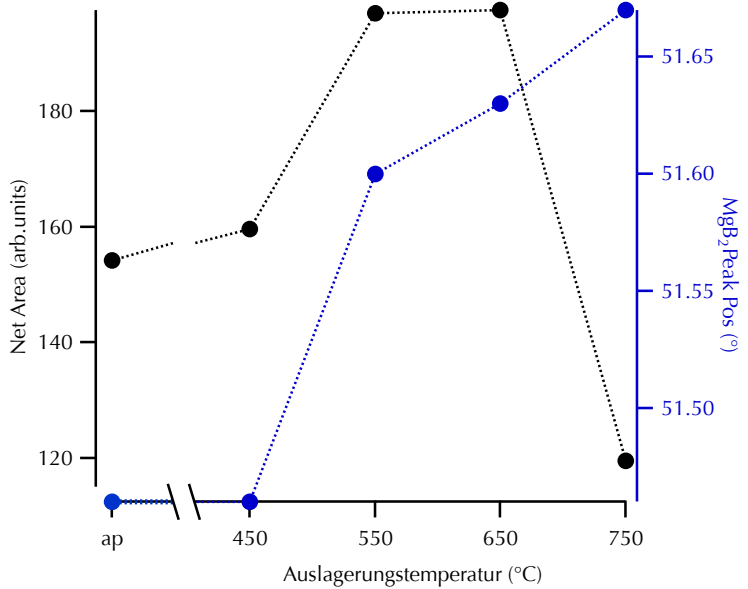


Abbildung 13: Verlauf des (0002) MgB<sub>2</sub>-Peaks in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur. Während die Fläche (schwarze Kurve) unter dem (0002) MgB<sub>2</sub>-Peak bis zu einer Auslagerungstemperatur von 650°C zunimmt und bei 750°C wieder abgenommen hat, verschiebt sich die Position des Peaks in Richtung des Bulk-Wertes von 51.8° (blaue Kurve).

<sup>42</sup> Wong-Ng u. a. (1987),  
ICDD Grand-in-Aid

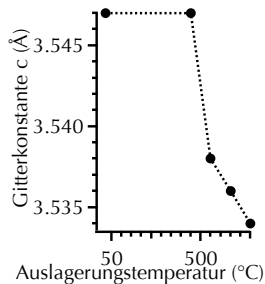


Abbildung 14: Verlauf der Gitterkonstante  $c$  in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur. Bei höheren Auslagerungstemperaturen verschiebt sich die Gitterkonstante in Richtung des Bulk-Wertes von 3.522 Å.

<sup>43</sup> Erven u. a. (2002), *Applied Physics Letters*, 81, 26, S. 4982–4984

des Kristallvolumens bei den *ex-situ* ausgelagerten Proben bei einer Auslagerungstemperatur zwischen 550°C und 650°C.

Die Positionen der (0002) MgB<sub>2</sub>-Reflexe verschieben sich, abhängig von der Auslagerungstemperatur in Richtung der in der Literatur angegebenen 51.8° (blaue Linie). In Abhängigkeit der Peak-Position und der für die Röntgendiffraktometrie benutzten Cu-k<sub>α</sub> Wellenlänge lässt sich die Gitterkonstante in der  $c$ -Richtung berechnen. Der Verlauf der Gitterkonstante wird zusätzlich in Abbildung 14 wiedergegeben. Die Änderung der Gitterkonstante ergibt sich durch den Mismatch zwischen der MgB<sub>2</sub>-Schicht und dem MgO-Substrat. Auch diese ändert sich, abhängig der Auslagerungshöhe, in Richtung des in der Literatur angegebenen Bulk-Wertes von  $c = 3.522$  Å.<sup>42</sup>

Van Erven et al. berichten, dass es möglich ist, MgB<sub>2</sub> epitaktisch auf (001) MgO aufwachsen zu lassen. Dieses begründen sie damit, dass wenn die MgB<sub>2</sub>-Schicht um 45° in der Ebene bezüglich der Oberfläche der kubischen Gitterstruktur verdreht ist es zu einer Gitterfehlstellung von etwa ~ 3% zwischen zwei MgB<sub>2</sub> Einheitszellen und einer MgO Einheitszelle kommt.<sup>43</sup> Zudem zeigen HR-TEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*)

Aufnahmen einen epitaktischen Übergang der  $\text{MgB}_2$ -Schicht an einer  $\text{MgO}$  Grenzfläche.<sup>44</sup> Verglichen mit den Untersuchungen von Bu und van Erven sollte demnach epitaktisches Wachstum zwischen diesen beiden Materialien mit unterschiedlichen Oberflächengeometrien möglich sein.

<sup>44</sup> S Bu u. a. (2002), *Applied Physics Letters*, 81, 10, S. 1851–1853

Für den epitaktischen Fall würde das  $\text{MgB}_2$ -Gitter in der Ebene gestaucht werden und dafür in der  $c$ -Achse um ein paar Prozent gestreckt und müsste sich somit vom Bulk-Wert entfernen. Stattdessen verschiebt sich die Gitterkonstante gegen den Bulk-Wert des  $\text{MgB}_2$ . Dieses würde die Annahme unterstützen, dass das  $\text{MgB}_2$  in kleinen relaxierten Körnern vorliegt, was im nächsten Abschnitt diskutiert und bestätigt wird.

### *Oberflächenstruktur*

Da sich Gitterfehlstellungen nur auf wenige Monolagen auswirken, sollte im Fall des epitaktischen Wachstums eine homogene Oberfläche beobachtbar sein. Abbildung 15 (*folgende Seite*) zeigt sowohl eine Lichtbildmikroskopaufnahme, sowie ein AFM-Scan der  $\text{MgB}_2$  Oberfläche. Die beiden AFM-Aufnahmen unterscheiden sich anhand der Messmodi. Während die linke Aufnahme im *friction*-Mode aufgenommen wurde, zeigt das rechte AFM-Bild eine Aufnahme im *high*-Mode. Während im *friction*-Mode die Torsion des Cantilevers gemessen wird, lässt sich hierbei recht detailliert die Oberfläche auflösen. Allerdings kann hier nichts über die Höhendifferenzen zwischen den  $\text{MgB}_2$  Körnern ausgesagt werden.

Mit der rechten AFM-Aufnahme, im *high*-Mode gemessen, lassen sich die Höhendifferenzen über eine größere Distanz auflösen. Betrachtet man allerdings die  $Z$ -Achse (zum rechten Bild gehörend), so erkennt man beachtliche Höhendifferenzen von bis zu 570.67 nm. Dieses zeigt, dass es an der Oberfläche zu sehr starken Inhomogenitäten kommt. Dieses steht nicht unbedingt im Widerspruch mit der im XRR angefiteten Schichtdicke von 30 nm, da dieses als statistisches Mittel zu betrachten ist. Zudem bestätigt dieses bereits die in dem Spektrum der Röntgendiffraktometrie beobachtete Rauigkeit.

Bereits in der Lichtbildmikroskopaufnahme ist die granulare Oberfläche der  $\text{MgB}_2$ -Schicht erkennbar. Die mittlere AFM-Aufnahme zeigt Kristallite von einer Größe von bis zu 1  $\mu\text{m}$ . Die mittlere Rauigkeit dieser Probe (RMS) kann im AFM aus den oben diskutierten Gründen ebenfalls nicht hinreichend genau bestimmt werden. Dennoch ist hier deutlich erkennbar, dass diese

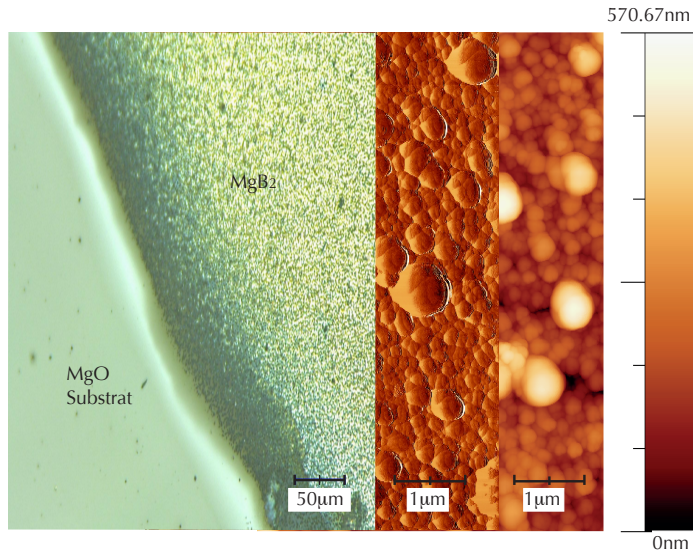


Abbildung 15: Lichtmikroskopaufnahme links und AFM Aufnahmen im *friction*-Mode (mitte) sowie im *high*-Mode mit Höhenskala (rechts) der *ex-situ* ausgelagerten Probe bei einer Substrattemperatur von 288°C und einer Auslagerungstemperatur von 550°C.

Proben auf Grund der hohen Rauigkeit nicht für spintronische Anwendungen wie Tunnelkontakte geeignet sind. Daher ist es notwendig, die Oberfläche signifikant zu verbessern.

Eine Möglichkeit besteht dabei die Sputterrate von Magnesium auf ein Minimum zu reduzieren und die Proben anschließend *in-situ* auszulagern um Oberflächenoxidationen zu minimieren. Dieses wird im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert.

## Transportmessungen

Wie bereits im Kapitel Herstellung besprochen, lässt sich das stöchiometrische Verhältnis von 1:2 anhand der Substrattemperatur feinjustieren. Bei den obigen XRD- und Oberflächen-Untersuchungen wurde die Substrattemperatur auf 288°C konstant gehalten. Allein aus dem senkrecht orientierten (0002) MgB<sub>2</sub>-Peak kann jedoch nichts über das supraleitende Verhalten der Proben ausgesagt werden. Aus diesem Grund ist es notwendig, dass die Proben, die bei einer Substrattemperatur von 288°C hergestellt wurden, mit Substrattemperaturen ober- und unterhalb von 288°C verglichen werden.

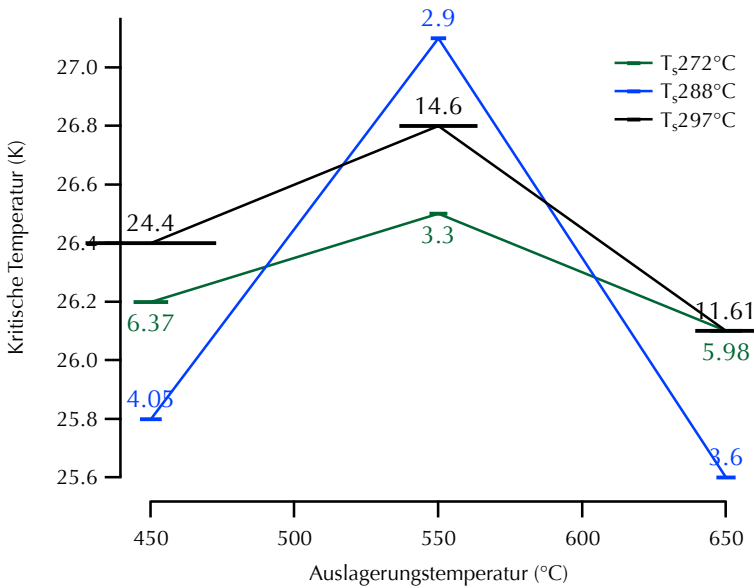


Abbildung 16: Sprungtemperaturvergleich in Abhängigkeit der Auslagerungs- und Substrattemperatur. Die maximale Sprungtemperatur konnte dabei bei einer Substrattemperatur und einer Auslagerungstemperatur von 550°C erreicht werden.

### Widerstandsmessungen in Abhängigkeit der Substrat- und Auslagerungstemperatur

Abbildung 16 zeigt  $T_c$  und  $\Delta T_c$  in Abhängigkeit der Auslagerungs- und der Substrattemperatur. Die waagerechten Balken an den Messpunkten stellen  $\Delta T_c$  dar. Es ist erkennbar, dass sowohl die höchste Sprungtemperatur von  $T_c = 27.1$  K als auch das schmalste  $\Delta T_c$  von 2.9 K bei einer Substrattemperatur von 288°C und einer Auslagerungstemperatur von 550°C erreicht werden konnte.

Sowie ober- als auch unterhalb einer Substrattemperatur von 288°C kommt es zu einer Verschlechterung von  $T_c$  und  $\Delta T_c$ . Dennoch zeigen alle drei Verläufe ihr jeweils bestes  $T_c$  bei einer Auslagerungstemperatur von 550°C.

Die starke Zunahme von  $\Delta T_c$  bei einer Erhöhung der Substrattemperatur von 288°C auf 297°C deutet auf eine Veränderung der Leitfähigkeit in der  $\text{MgB}_2$ -Schicht hin. Aufgrund der relativ hohen Substrattemperatur kommt es zu einem Magnesium-Mangel in der  $\text{MgB}_2$ -Schicht, welches zudem auch den spez. Widerstand ( $\rho$ ) der Schicht ansteigen lässt (Vgl. Abb. 17).

Wird dagegen die Substrattemperatur von 288°C auf 272°C verringert, kommt es zu einer geringfügigen Verschlechterung

<sup>45</sup> J Ahn u. a. (2003), *Physica C*, S. 388–389

<sup>46</sup> Cristina Buzea und Tsutomu Yamashita (2001), *Superconductor Science and Technology*, 14, R115

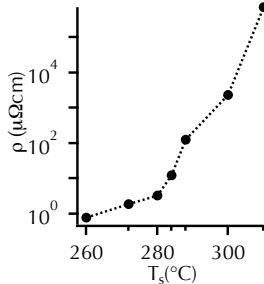


Abbildung 17: Verlauf des spez. Widerstandes in Abhängigkeit der Substrattemperatur. In dem Substrattemperaturfenster zwischen 272°C und 288°C sind die spez. Widerstände bei Raumtemperatur mit den Literaturwerten vergleichbar.

<sup>47</sup> Cristina Buzea und Tsutomu Yamashita (2001), *Superconductor Science and Technology*, 14, R115

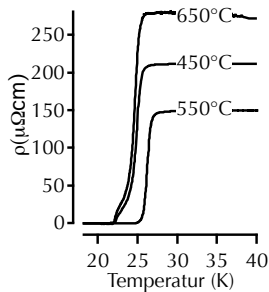


Abbildung 18: Sprungtemperaturvergleich bei  $T_s=288^\circ\text{C}$ . Der Verlauf der Sprungtemperaturkurven zeigt, dass der spez. Widerstand zwischen  $150\mu\Omega\text{cm}$  und  $260\mu\Omega\text{cm}$  liegt.

von  $\Delta T_c$ . Ein Magnesium-Überschuss gilt hier nicht als wahrscheinlich, da sowohl die Auslagerungsdauer von einer Stunde wie auch die Höhe der Auslagerungstemperatur überschüssiges Mg verdampfen lassen würde.

Jedoch liegt hier bereits vor dem Auslagerungsprozess ein Magnesiumüberschuss vor (vgl. Abb. 9). Dieses zeigt, dass das nach dem Auslagerungsprozess gebildete  $\text{MgB}_2$  ebenfalls von dem zuvor vorhandenen Magnesiumüberschuss beeinflusst wird.

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ahn et al., die ein kritisches  $T_c^0 = 24\text{ K}$  bei gesputterten Proben und eine Auslagerungstemperatur von  $600^\circ\text{C}$  beobachten konnten.<sup>45</sup>

Abbildung 17 zeigt den Verlauf des spez. Widerstandes bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Dieser wird im Bulk mit bis zu  $432\mu\Omega\text{cm}$  angegeben.<sup>46</sup> Bei einer Auslagerungstemperatur von  $300^\circ\text{C}$  liegt dieser bei den gesputterten Proben bei etwa  $1000\mu\Omega\text{cm}$ , welches für einen eindeutigen Überschuss von Bor in der  $\text{MgB}_2$ -Verbindung spricht.

Der Verlauf der Sprungtemperaturkurven bei einer Substrattemperatur von  $288^\circ\text{C}$  ist in der Abbildung 18 nochmals wiedergegeben. Der spezifische Widerstand bei 40 K variiert hier zwischen  $260\mu\Omega\text{cm}$  und  $150\mu\Omega\text{cm}$  und ist gegenüber den Literaturwerten deutlich erhöht. In der Regel liegt dieser kurz vor dem Phasensprung zwischen  $0.4\mu\Omega\text{cm}$  und  $16\mu\Omega\text{cm}$ .<sup>47</sup>

Dieses spricht ebenfalls für die polykristalline Struktur der  $\text{MgB}_2$ -Schicht, da sich während des Abkühlens das  $\rho$  kaum verändert und somit das RRR annähernd bei 1 liegt. Im Gegensatz zu einem epitaktisch aufgewachsenen Film kommt es nicht zu einer Verringerung der Streuprozesse bei niedrigen Temperaturen, sodass der Widerstand über den gesamten Temperaturbereich annähernd konstant bleibt. Hierbei kann nicht eindeutig geklärt werden, ob dieses Verhalten zusätzlich auf den Vakuumbruch und somit auf Oxidation an der Oberfläche zurückzuführen ist.

Alle diese Kriterien motivieren zu weiteren Untersuchungen. Um zunächst Oxidationsprozesse auszuschließen, werden im folgenden die Transportmessungen im *in-situ* Herstellungsprozess untersucht.

## *Fazit ex-situ Auslagerungsprozess*

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass es möglich ist supraleitende  $\text{MgB}_2$ -Schichten durch co-Sputtern herzustellen. Zudem sind die  $\text{MgB}_2$ -Kristalle polykristallin und senkrecht ausgerichtet. Dabei zeigen sie einen supraleitenden Phasenübergang in Abhängigkeit der Substrat- und Auslagerungstemperatur. Besonders die hohe Oberflächenrauigkeit macht diese Proben ungeeignet für spintronische Anwendungen wie beispielsweise einen Tunnelkontakt. Dieses motiviert zu einer deutlichen Verbesserung der Schichten, um die Rauigkeit zu optimieren. Zudem ist es wünschenswert die Proben *in-situ* auszulagern, um gegebenenfalls Tunnelsysteme in einem Herstellungsprozess sputtern zu können.





# Charakterisierung von *in-situ* ausgelagerten MgB<sub>2</sub>-Schichten

*In diesem Abschnitt werden die *in-situ* ausgelagerten MgB<sub>2</sub>-Schichten charakterisiert. Zunächst wird die Rauigkeit gegenüber den *ex-situ* ausgelagerten Proben optimiert. Dabei wird der Magnesiumfluss auf ein Minimum reduziert, was mit einer Verschlechterung der Sprungtemperatur einhergeht. Dennoch wird sich zeigen, dass diese Proben besser für spintronische Anwendungen geeignet sind. Zunächst wird auf die Herstellung und Optimierung der Sprungtemperatur eingegangen. Anschließend werden die Proben sowohl mittels XRD als auch mit Hilfe des AFM untersucht.*

## Optimierung der Herstellungsparameter

Im Folgenden werden die *in-situ* ausgelagerten Proben auf ihre Transporteigenschaften untersucht. Zudem wurde der Magnesiumfluss (mithilfe der Lochblende) von 0.7 Å/s auf 0.11 Å/s reduziert, um die Oberflächenrauigkeit der Schicht zu verbessern. Ziel dieses Abschnittes ist es dünne MgB<sub>2</sub>-Filme mit einer vergleichbaren Sprungtemperatur und einer verbesserten Oberflächenstruktur in einem Herstellungsprozess zu synthetisieren. Auch hier wird im Folgenden von den optimierten Prozessparametern aus dem vorigem Kapitel angeknüpft, sodass die Schichtdicke 30 nm beträgt und die Substrattemperatur für alle Proben auf 288°C konstant gehalten wurde.

## Variation der Bor-Deckschicht

Im Folgenden wurden die Proben nach dem Sputterprozess *in-situ* ausgelagert. Aus diesem Grund wurde auf eine MgO-Deckschicht vor dem Auslagerungsprozess verzichtet, da hier die Gefahr von Oxidation an der Oberfläche nicht gegeben ist. Der Druck

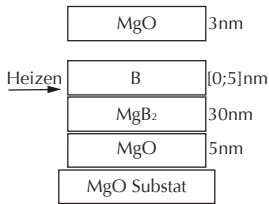


Abbildung 19: Schichtaufbau der *in-situ* hergestellten Proben. Nachdem die Bor-Schicht aufgetragen wurde, ist die Probe für 60 min ausgelagert worden. Anschließend wurde eine 3 nm dicke MgO-Schicht aufgetragen.

in der Sputterkammer betrug während des Auslagerungsprozesses  $3.9 \times 10^{-3}$  mbar. Nach dem Auslagerungsprozess sind die Proben mit einer 3 nm dicken MgO-Schicht abgedeckt worden, um sie vor weiteren Oxidationen zu schützen (vgl. Abb. 19).

Hier zeigte lediglich jene Probe, die eine Stunde bei  $400^\circ\text{C}$  ausgelagert wurde, ein  $T_c$  von 17.04 K bei einem  $\Delta T_c$  von 3.79 K. Bei höheren Auslagerungstemperaturen konnte kein supraleitender Phasenübergang beobachtet werden. Der spezifische Widerstand dieser Proben stieg bereits bei einer Auslagerungstemperatur von  $500^\circ\text{C}$  in den  $M\Omega\text{cm}$ -Bereich an, welches deutlich macht, dass der Magnesium-Gehalt in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur unter das gewünschte stöchiometrische Verhältnis von 1:2 absinkt. Diese Problematik wurde bei dem *ex-situ* Herstellungsprozess nicht beobachtet, da hier die Proben bereits vor dem Auslagerungsprozess mit einer 3 nm dicken MgO-Schicht abgedeckt wurden.

Anstatt einer MgO-Deckschicht wurde daher eine Bor-Deckschicht vor dem Auslagerungsprozess auf den  $\text{MgB}_2$ -Film deponiert. Dies hat den Nutzen, dass beim anschließenden Auslagern das überschüssige abdampfende Magnesium zunächst die Bor-Schicht passieren muss und sich dabei erneut  $\text{MgB}_2$ -Kristalle bilden können. Der Partialdruck des Bors liegt bei einer Temperatur von  $2075^\circ\text{C}$  bei 1000 mbar und somit weit über dem des Magnesiums. Aufgrund dieses geringen Dampfdrucks ist daher kein Verdampfen des Bors zu erwarten und kann daher als Abdeckschicht genutzt werden.<sup>48</sup>

Ein ähnliches Prinzip wurde bereits von O'Brian angewendet. Sie sputterten  $\text{Mg}/\text{MgB}_x$  Multilagern und deckten diese abschließend mit Magnesium und Bor ab. Mit diesem Prinzip erreichten sie bei einer Auslagerungstemperatur von  $800^\circ\text{C}$  eine Sprungtemperatur von 29 K.<sup>49</sup>

Der Verlauf des spezifischen Widerstandes sowie  $\Delta T_c$  in Abhängigkeit der Bor-Schichtdicke ist in Abbildung 20 wiedergegeben. Bei allen Proben, die mit einer Bor-Schicht abgedeckt wurden, verbessert sich der spezifische Widerstand von zunächst  $541 \mu\Omega\text{cm}$  auf bis zu  $173 \mu\Omega\text{cm}$  (schwarze Kurve). Dieses zeigt, dass weniger Magnesium bei den abgedeckten Proben ausgedampft ist. Bei einer Bor-Schichtdicke oberhalb von 2.5 nm kommt es wieder zu einer leichten Zunahme des spezifischen Widerstandes. Zudem nimmt  $\Delta T_c$  bei einer Bor-Deckschicht von 5 nm auf bis zu 1.3 K ab, sodass tendenziell eine homogenere Verteilung der  $\text{MgB}_2$ -Körner in Abhängigkeit der Bor-Schichtdicke zu beobachten ist (blaue Kurve).

<sup>48</sup> D Stull (1972), *American Institute of Physics Handbook*, third edition

<sup>49</sup> A O Brian u. a. (2009), *Physica C*, 469, S. 39–43

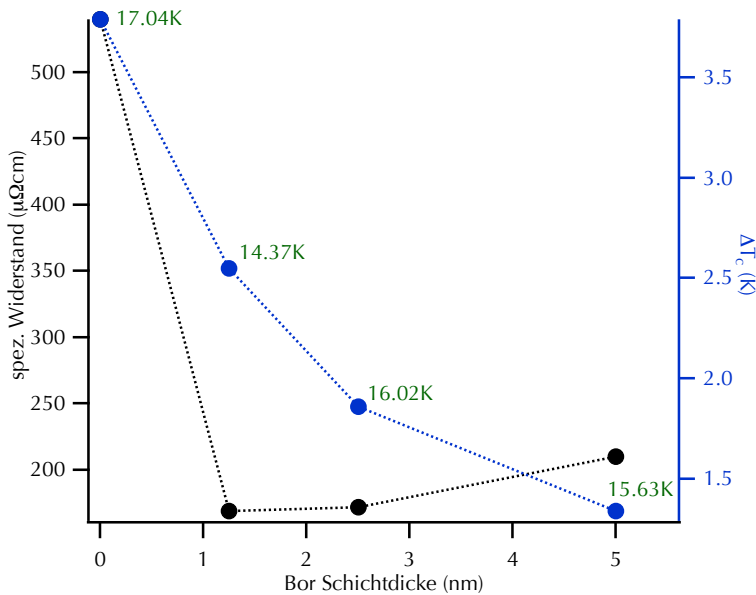


Abbildung 20: Abhängigkeit des spezifischen Widerstands bei 40 K und  $\Delta T_c$  von der Bor-Schichtdicke. Mit zunehmender Bor-Schichtdicke nimmt sowohl der spezifische Widerstand als auch die Übergangswerte ab. Zudem sind hier die kritischen Temperaturen (grün) der Serie mit angegeben.

Vergleicht man dagegen die kritische Temperatur der Probe ohne einer Bor-Deckschicht mit jener Probe, deren Deckschicht 5 nm beträgt, zeigt sich, dass die Sprungtemperatur von 17 K auf 15.6 K abnimmt. Somit verschlechtert sich geringfügig das  $T_c$  gegenüber der nicht abgedeckten Probe.

Der beste Kompromiss zwischen einer homogenen Oberfläche und dem Betrag der Sprungtemperatur kann daher bei einer Bor-Deckschicht zwischen 1.25 nm und 2.5 nm angesehen werden.

Der direkte Vergleich von  $T_c$  bei den Bor-Schichtdicken von 1.25 nm und 2.5 nm zeigt eine Verbesserung der Sprungtemperatur von 14.4 K bei 1.25 nm auf 16 K bei einer Schichtdicke von 2.5 nm. Aus diesem Grund wurde für den weiteren Verlauf dieser Arbeit eine Bor-Schichtdicke von 2.5 nm gewählt.

### *Variation der Auslagerungsdauer*

Neben der Temperatur ist auch die Zeit von großer Bedeutung, da Diffusions- und Kristallisationsprozesse möglicherweise auf verschiedenen Zeitskalen ablaufen. Eine Variation der Auslagerungsdauer ist sinnvoll, da hier der Auslagerungsprozess nicht

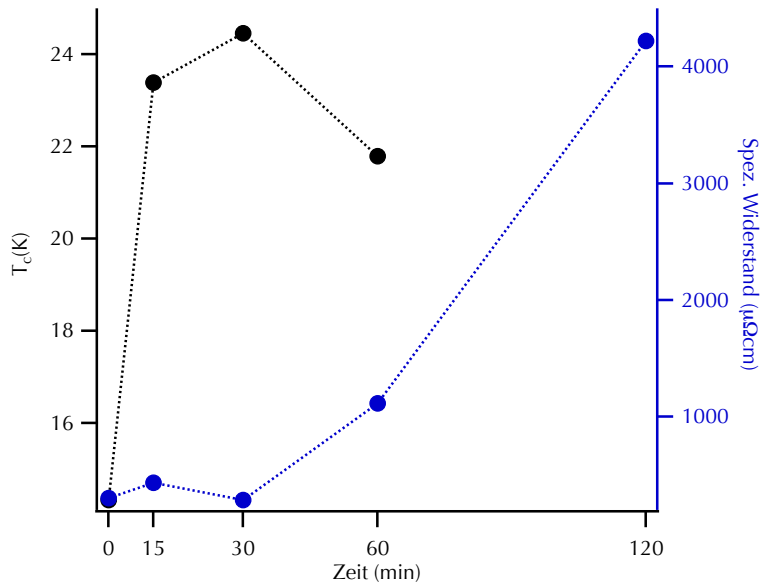


Abbildung 21: Sprungtemperaturvergleich in Abhängigkeit der Auslagerungszeit bei einer Auslagerungstemperatur von  $600^\circ\text{C}$ . Während es bei einer Auslagerungszeit von bis zu einer halben Stunde zu einer Zunahme der Sprungtemperatur kommt, nimmt diese bei höheren Auslagerungszeiten wieder ab. Der spez. Widerstand bei 40 K nimmt dagegen bei einer längeren Auslagerungsdauer zu.

primär dazu dient Gitterfehlstellen auszuheilen, sondern sich dem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 anzunähern. In diesem Abschnitt soll die Auslagerungsdauer optimiert werden, welche bislang jeweils bei einer Stunde lag. Die 30 nm dicken  $\text{MgB}_2$ -Schichten wurden mit einer 2.5 nm dicken Bor-Schicht abgedeckt. Die Auslagerungstemperatur lag konstant bei  $610^\circ\text{C}$  und die Heizrampe wurde für jede Soll-Temperatur auf 30 min angepasst.

Abbildung 21 zeigt sowohl den Verlauf der kritischen Temperatur (schwarz) als auch den spez. Widerstand (blau) bei 40 K in Abhängigkeit der Auslagerungszeit. Hierbei lässt sich eine deutliche Zunahme von  $T_c$  in Abhängigkeit der Zeit beobachten. Die maximale Sprungtemperatur von 24.5 K und ein spez. Widerstand von  $288 \mu\Omega\text{cm}$  zeigt sich bei einer Auslagerungsdauer von 30 min.

Bei einer Auslagerungsdauer von einer Stunde fällt  $T_c$  auf 21.8 K ab. Zudem lässt sich eine Zunahme des spez. Widerstands beobachten. Oberhalb einer Auslagerungszeit von einer Stunde konnte kein supraleitender Phasenübergang mehr beobachtet werden. Zudem stieg der spez. Widerstand auf  $4.2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  an,

welches darauf hindeutet, dass es zu einer Dekomposition der  $\text{MgB}_2$ -Kristalle in Abhängigkeit der Auslagerungszeit kommt. Demnach nimmt neben der Bor-Deckschicht auch die Auslagerungsdauer einen signifikanten Einfluss auf die Formation der  $\text{MgB}_2$ -Kristalle.

## Variation der Auslagerungstemperatur

Analog zu den *ex-situ* ausgelagerten Proben ist es hier ebenfalls notwendig die Auslagerungstemperatur zu variieren. Hier war es bislang nicht möglich, die Auslagerungsparameter der *ex-situ* ausgelagerten Proben zu übernehmen, da die in dem *in-situ* Prozess hergestellten Proben lediglich bei einer Auslagerungstemperatur von  $400^\circ\text{C}$  einen supraleitenden Phasenübergang zeigten. Mit den optimierten Parametern wie eine  $2.5\text{ nm}$  Bor-Deckschicht, sowie einer Auslagerungszeit von einer halben Stunde wurden die Proben nun bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert. Die Auslagerungstemperaturen weichen etwas von den bisherigen ab, da für diese Probenserie die *in-situ* Auslagerungstemperatur neu geeicht wurde und dabei die Soll-Temperatur leicht von der Ist-Temperatur abweicht.

Die Abbildung 22 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Auslagerungstemperatur. Bis zu einer Auslagerungstemperatur von  $650^\circ\text{C}$  steigt dieser auf  $300\ \mu\Omega\text{cm}$  an. Das Minimum von  $57\ \mu\Omega\text{cm}$  liegt bei einer Auslagerungstemperatur von  $523^\circ\text{C}$ . Bei der maximal erreichten Sprungtemperatur von  $24.5\text{ K}$  liegt der spez. Widerstand bei etwa  $100\ \mu\Omega\text{cm}$ . Dennoch kann der Verlauf des spez. Widerstandes bei einer Auslagerungstemperatur zwischen  $390^\circ\text{C}$  und  $610^\circ\text{C}$  als annähernd konstant angesehen werden. Der deutliche Anstieg bei einer Auslagerungstemperatur von  $650^\circ\text{C}$  auf  $300\ \mu\Omega\text{cm}$  zeigt, dass das Magnesium aus der  $\text{MgB}_2$ -Verbindung verloren gegangen ist.

Abbildung 23 (*folgende Seite*) zeigt den Verlauf der Sprungtemperatur in Abhängigkeit der Auslagerungstemperaturen (schwarz) sowie der Übergangswerte (blau). Auch bei dieser Serie wird deutlich, dass sich  $T_c$  in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur fortlaufend verbessert. Oberhalb einer Auslagerungstemperatur von  $610^\circ\text{C}$  kommt es zu einer Abnahme von  $T_c$ , während auch das  $\Delta T_c$  wieder ansteigt. Das maximale  $T_c$  liegt hier bei  $24.5\text{ K}$ . Zudem verbessert sich  $\Delta T_c$  auf bis zu  $1.16\text{ K}$ , sodass in der Schicht eine homogene Verteilung der  $\text{MgB}_2$ -Kristalle vorliegt. Oberhalb von  $650^\circ\text{C}$  kommt es sowohl zu einer Verschlechterung von  $T_c$

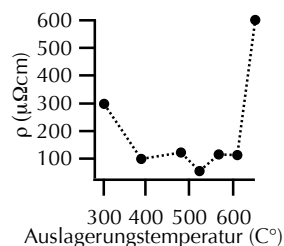


Abbildung 22: Verlauf des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur. Auch hier kommt es oberhalb von  $610^\circ\text{C}$  zu einem deutlichen Anstieg, sodass dieses auf einen Magnesiummangel zurückzuführen ist.

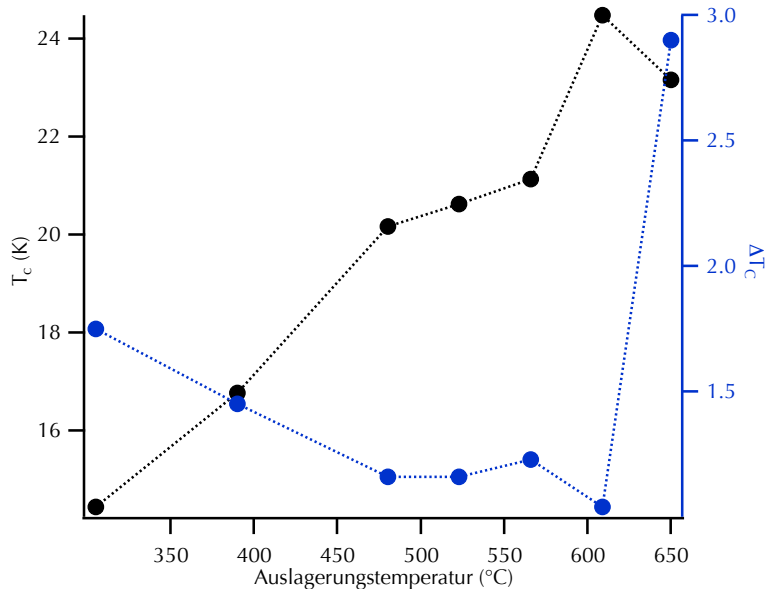


Abbildung 23: Verlauf der kritischen Temperaturen und der Übergangsbreite in Abhängigkeit der Auslagerungstemperaturen. Hier zeigt sich die maximale Sprungtemperatur von 24.5 K und die schmalste Übergangsbreite von 1.16 K bei einer Auslagerungstemperatur von 610°C.

als auch von  $\Delta T_c$ , welches aufgrund der hohen Auslagerungstemperatur auf eine Dekomposition der  $\text{MgB}_2$ -Kristalle schließen lässt.

## *Oberflächen- und Strukturcharakterisierung*

In diesem Abschnitt sollen die Proben mittels XRD charakterisiert werden. Dabei wird der XRD-Scan von  $\text{MgB}_2$  auf MgO-Substrat zusätzlich mit  $\text{MgB}_2$  auf Saphir-Substrate verglichen, da dieses aufgrund seiner hexagonalen Struktur das am häufigsten verwendete Substrat für dünne  $\text{MgB}_2$ -Schichten ist. Zudem lässt sich dabei die kristalline Struktur mit den Literaturwerten vergleichen, sodass strukturelle Abweichungen auf das Substrat zurückzuführen sind.

Abbildung 24 zeigt die  $\Theta - 2\Theta$ -Scans bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen auf Saphir- und MgO-Substraten. Der (0002)  $\text{MgB}_2$ -Peak ist bei beiden Substraten erst bei den Auslagerungstemperaturen von 550°C und 650°C erkennbar, sodass sich darauf schließen lässt, dass die  $\text{MgB}_2$ -Kristallisation unabhängig von der gewählten Substrat-Sorte zu sein scheint.

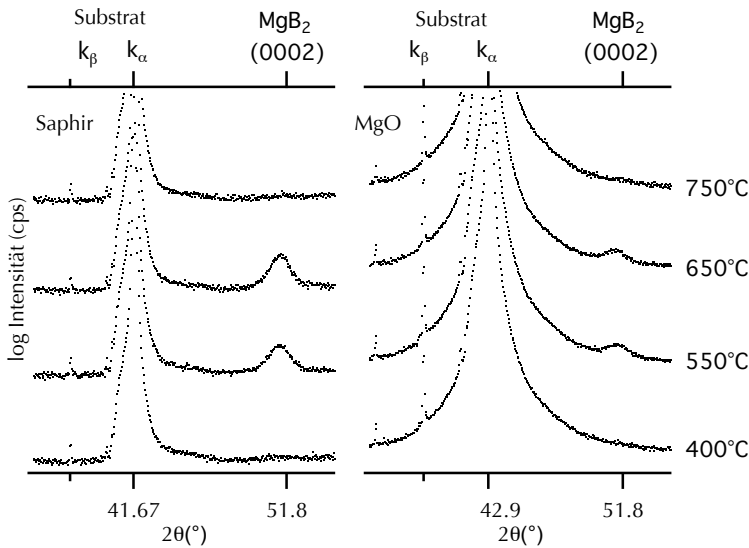


Abbildung 24: Vergleich der  $\Theta - 2\Theta$ -Scans bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen auf Saphir- und MgO-Substraten. Auf dem Saphir-Substrat sind die Intensitäten des (0002)  $\text{MgB}_2$ -Peaks deutlich höher als auf dem MgO-Substrat.

Im Gegensatz zu den *ex-situ* hergestellten Proben, deren Magnesiumfluss bei  $0.7 \text{ \AA}/\text{s}$  lag, lässt sich der (0002)  $\text{MgB}_2$ -Peak erst bei einer Auslagerungstemperatur von  $550^\circ\text{C}$  erkennen. Zusätzlich ist die Intensität des (0002)  $\text{MgB}_2$ -Peaks auf dem MgO-Substrat gegenüber dem Saphir-Substrat deutlich reduziert.

Um beide Intensitäten quantitativ miteinander vergleichen zu können, sind diese in Abbildung 25 aufgetragen. Beide Proben zeigen unabhängig vom Substrat die höchste Intensität bei einer Auslagerungstemperatur von  $650^\circ\text{C}$ .

Dieses steht in guter Übereinstimmung mit den *ex-situ* ausgelagerten Proben. Allerdings ist hier anzumerken, dass die Intensität des  $\text{MgB}_2$ -Peaks und somit das Kristallvolumen abhängig vom Magnesiumfluss ist. Dieses würde auch erklären, weshalb die Sprungtemperaturen bei den *in-situ* hergestellten Proben etwas unter denen der *ex-situ* hergestellten liegen, da die Höhe der Sprungtemperatur mit dem Kristallvolumen korreliert zu sein scheint. Darüber hinaus zeigt sich, dass das Kristallvolumen auch abhängig von der Substratwahl ist.

Aufgrund der geringen Intensität des (0002)  $\text{MgB}_2$ -Peaks kann von einem sehr kleinen Kristallvolumen des senkrecht orientierten  $\text{MgB}_2$ -Kristalls ausgegangen werden.

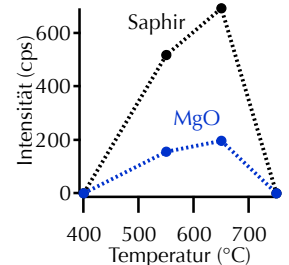


Abbildung 25: Vergleich der Intensitäten des (0002)  $\text{MgB}_2$ -Peaks. Die Intensität des (0002)  $\text{MgB}_2$ -Peaks ist bei einer Auslagerungstemperatur von  $650^\circ\text{C}$  auf dem Saphir-Substrat um das 3.5-fache gegenüber dem MgO-Substrat erhöht.

Mit Hilfe der Scherrer-Formel

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \Theta}$$

lässt sich die vertikale Korngröße  $D$  abschätzen. Der Formfaktor  $k$  ist abhängig von der Kristallgeometrie und variiert zwischen 0.8 und 1.1. Die benutzte Wellenlänge liegt bei der  $\text{CuK}_\alpha$ -Emission bei  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ . Die Halbwertsbreite  $B$  liegt bei den Proben im Mittel bei  $1.3^\circ$ , sodass sich eine vertikale Korngröße zwischen 7 nm und 9 nm ergibt.

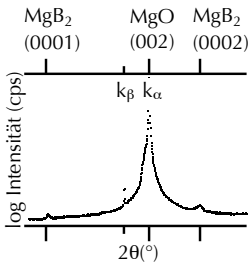


Abbildung 26:  $\Theta - 2\Theta$ -Scan der *in-situ* ausgelagerten Proben auf MgO-Substrat mit einer Schichtdicke von 60 nm bei einer Substrattemperatur von  $550^\circ\text{C}$ . Hier ist neben dem (0002)  $\text{MgB}_2$ -Peak auch der zugehörige (0001)  $\text{MgB}_2$ -Peak bei  $25.2^\circ$  erkennbar.

Abbildung 26 zeigt ein XRD-Pattern einer 60 nm dicken  $\text{MgB}_2$ -Schicht auf MgO-Substrat. Hier ist neben dem (0002)  $\text{MgB}_2$ -Peaks auch der zugehörige (0001)  $\text{MgB}_2$ -Peak erkennbar. Da das Kristallvolumen nicht zwangsläufig mit der Schichtdicke zunimmt, ist diese Messung mit den obigen nicht direkt vergleichbar. Dennoch zeigt dieses, dass es ebenfalls möglich ist, senkrecht orientierte  $\text{MgB}_2$ -Kristalle mit einem reduzierten Magnesiumfluss herzustellen.

### Oberflächenstruktur

Die im obigen Abschnitt durchgeführten XRD-Messungen zeigen, dass die Intensität des (0002)  $\text{MgB}_2$ -Peaks gegenüber denen mit einer hohen Sputterrate reduziert ist. Dieses ist in der Abnahme des Kristallvolumens begründet, da dessen Intensität proportional zu diesem ist.

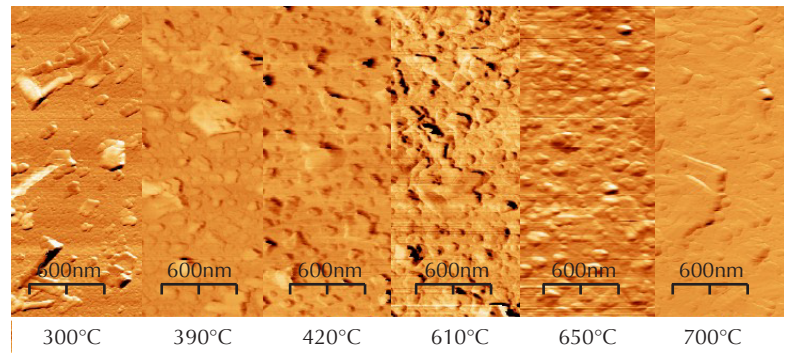


Abbildung 27: AFM-Aufnahmen von *in-situ* hergestellten Proben bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen. Die Dichte der  $\text{MgB}_2$ -Kristallite nimmt bis zu einer Auslagerungstemperatur von  $650^\circ\text{C}$  zu. Bei  $700^\circ\text{C}$  sind kaum noch  $\text{MgB}_2$ -Körner erkennbar. (Die Bilder sind im *friction*-Mode aufgenommen worden, da sich hier qualitativ die beste Auflösung zeigte. Allerdings kann hier nichts über die Höhendifferenzen ausgesagt werden.)



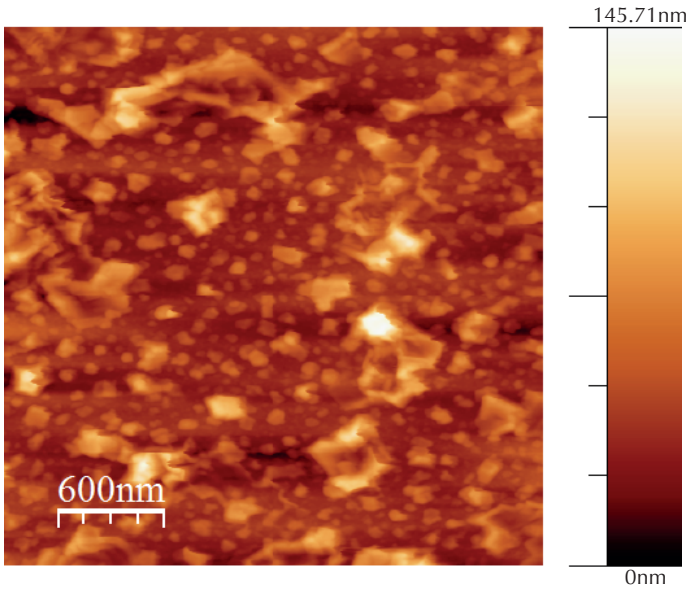


Abbildung 28: AFM Aufnahme der bei 650°C ausgelagerten Probe im *high* Mode. Die maximale Höhendifferenz beträgt hier 145.71.

Die Oberflächentopologie sowie dessen Rauigkeit sind mit dem AFM untersucht worden (vgl. Abb. 27). Hier ist die Oberfläche der Proben in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur zwischen 300°C und 700°C abgebildet. Analog zu den *ex-situ* hergestellten Proben zeigt sich ebenfalls eine granulare Struktur an dessen Oberflächen. Zudem kommt es in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur zu einer Zunahme der MgB<sub>2</sub>-Kristalldichte. Zwischen 520°C und 650°C ist die MgB<sub>2</sub>-Körnerdichte am höchsten. Dieses passt auch zu den XRD-Spektren, da der (0002) MgB<sub>2</sub>-Peak nur zwischen 550°C und 650°C beobachtet werden konnte.

Aufgrund der besseren Auflösung sind hier die Bilder im *friction*-Mode dargestellt, so dass hier nichts über die Höhendifferenzen ausgesagt werden kann. Da die Körnerdichte bei einer Auslagerungstemperatur von 650°C am höchsten ist, wurde diese Aufnahme mit der Höhenskala noch einmal in Abbildung 28 dargestellt. Hier zeigt sich eine maximale Höhendifferenz von 145.71 nm. Diese ist allerdings lediglich an einem Korn gemessen worden (weißer Punkt), so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Probe eine Höhendifferenz von etwa 70 nm in der vertikalen Ausrichtung zeigt. Dieses ist eine deutliche Verbesserung gegenüber den *ex-situ* ausgelagerten Proben, bei denen eine Höhendifferenz bis zu 570.67 nm beobachtet wurde (vgl. Abb. 15).

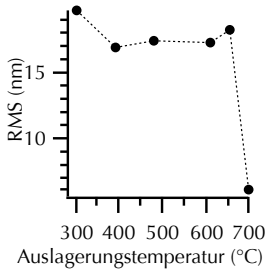


Abbildung 29: Messung der mittleren Rauigkeit bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen. Bei 696°C fällt die mittlere Oberflächenrauigkeit auf bis zu 6.14 nm ab.

Eine quantitative Analyse über die mittlere Rauigkeit der Oberfläche zeigen die AFM Untersuchungen in Abbildung 29 in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur. Es ist erkennbar, dass die Rauigkeit abhängig von der Auslagerungstemperatur zwischen 19.72 nm und 18.32 nm annähernd konstant ist. Gescannt wurde hierbei über eine Fläche von  $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ . Lediglich bei einer Auslagerungstemperatur oberhalb von 650°C fällt die effektive Oberflächenrauigkeit (RMS) auf 6.14 nm ab. Wie bereits gezeigt wurde, konnte bei dieser hohen Auslagerungstemperatur keine Supraleitung mehr beobachtet werden, da es zu einer Dekomposition der  $\text{MgB}_2$ -Kristalle kommt. Hier sei noch einmal angemerkt, dass es sich bei dieser Untersuchung um den statistischen Mittelwert handelt, bei denen sich die extremen Höhenschwankungen einzelner Kristalle herausmittelt.

Diese granulare, zum Teil schuppenförmige Struktur wurde bereits von Zhuang et al. beobachtet. Sie untersuchten die Oberflächenstruktur bei verschiedenen hexagonal angeordneten Substraten und erhielten mittlere Rauigkeiten von 5 nm. Sie stellten ihre Proben durch HPCVD (*Hybrid physical-chemical vapour deposition*) her, wobei sich zeigte, dass sich abhängig vom Substrat die Oberflächenmorphologie verändert. Untersuchungen von Saito et al. die ihre Proben durch ein Karussell-Sputter-System auf Saphir-Substraten herstellten, ermittelten eine Rauigkeit von 10 nm. Dieses zeigt, dass neben dem Substrat auch die Herstellungsmethode signifikant an der Oberflächenmorphologie beteiligt ist.<sup>50</sup>

<sup>50</sup> A Saito u. a. (2002), *Superconductor Science and Technology*, 15, S. 1325–1329;  
C Zhuang u. a. (2009), *Supercond. Sci. Technol.*, 22, S. 02500

## Fazit *in-situ* ausgelagerter Proben

Zusammenfassend kann über die *in-situ* ausgelagerten Proben folgende Aussage getroffen werden.

Während beim Deponieren auf beheiztem Substrat aufgrund des hohen Dampfdruckes das Magnesium nur zum Teil auf dem Substrat verbleibt, dient das nachträgliche Auslagern dazu, das bereits mit Bor gebundene Magnesium in die Gasphase zu überführen.

Reines Magnesium dampft bereits vollständig bei einer Substrattemperatur von 400°C von der Substratoberfläche ab, sodass die eigentliche Depositionsrate gegen Null geht.

Um bereits mit Bor gebundenes Magnesium in die Gasphase zu überführen bedarf es dagegen Auslagerungstemperaturen bis zu 750°C. Dieses Verhalten erklärt die Abhängigkeit der Auslagerungshöhe wie auch die der Auslagerungsdauer.

Diese Beobachtung stimmt mit den von O'Brien et al. sehr gut überein, die ebenfalls ihre maximale Sprungtemperatur von 28 K bei einer Auslagerungsdauer von 30 min erreichten. Zudem konnten sie ihre Sprungtemperatur auf 29 K steigern, indem sie nachträglich ihre zunächst auf 620°C ausgelagerte Probe nochmals auf 800°C auslagerten.<sup>51</sup> Eine Verbesserung mit dieser *two-step*-Auslagerungsmethode konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

<sup>51</sup> A O Brian u. a. (2009),  
*Physica C*, 469, S. 39–43

Vergleicht man die supraleitenden Eigenschaften der *ex-situ* mit den *in-situ* ausgelagerten Proben, zeigt sich, dass zur erfolgreichen Herstellung von MgB<sub>2</sub>-Filmen eine Deckschicht notwendig ist. Während die MgO-Deckschicht bei den *ex-situ* ausgelagerten Proben dazu diente, sie primär vor Oxidation zu schützen, konnte bei den *in-situ* hergestellten Proben, bei einer nachträglichen Auslagerungstemperatur von 400°C ohne eine MgO-Deckschicht keine Supraleitung mehr beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde die MgO-Deckschicht für den *in-situ*-Prozess durch eine Bor-Deckschicht ersetzt. Zudem wurde, um die Oberflächenrauigkeit zu verbessern, der Magnesiumfluss von 0.7 Å/s auf 0.11 Å/s reduziert.

Während bei den Proben mit einem hohen Magnesium-Fluss die polykristalline Struktur bereits im Lichtmikroskop sichtbar wird, zeigen die Proben bei einem reduzierten Magnesium-Fluss bereits optisch eine metallische Oberfläche, so dass es mit einer verringerten Sputterrate zu einer deutlichen Verbesserung der Oberflächenmorphologie kommt. Die Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit konnte im AFM bestätigt werden.



# Abhängigkeit der Sprungtemperatur von Schichtdicke, Substrat und Magnesiumfluss

In diesem Kapitel wird zunächst die Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der  $\text{MgB}_2$ -Schichtdicke diskutiert. Anschließend werden die  $\text{MgB}_2$ -Filme auf  $\text{MgO}$ -Substrat mit denen auf R-cut Saphir- und  $\text{ZrO}_2$ -Substraten verglichen. Abschließend soll die Abhängigkeit des Magnesiumflusses auf die Sprungtemperatur untersucht werden. Die in diesem Kapitel hergestellten Proben sind mit den optimierten Herstellungsparametern des vorigen Kapitels hergestellt und in-situ bei  $610^\circ\text{C}$  für 30 min ausgelagert worden.

## Variation der Schichtdicke

Im Folgenden soll die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Sprungtemperatur auf  $\text{MgO}$ -Substrat untersucht werden. Dabei wurde die  $\text{MgB}_2$ -Schicht zwischen 5 nm und 120 nm variiert.

In Abbildung 30 (folgende Seite) ist ein Abnehmen der Sprungtemperaturen in Abhängigkeit der Schichtdicke erkennbar (schwarze Kurve). Zudem lässt sich eine deutliche Zunahme von  $\Delta T_c$  bei Abnahme der Schichtdicke beobachten (blaue Kurve). Bei einer Schichtdicke von 120 nm beträgt  $\Delta T_c$  lediglich 1.23 K, welches für eine sehr homogene Verteilung der  $\text{MgB}_2$ -Kristalle spricht. Bei einer Schichtdicke von 10 nm nimmt  $\Delta T_c$  bis auf 10.45 K zu. Demnach ist die Abnahme von  $T_c$  mit einer Zunahme von  $\Delta T_c$  verbunden. Abbildung 31 zeigt den Verlauf der Sprungtemperaturkurven. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da man nicht sicher davon ausgehen kann, dass alle  $\text{MgB}_2$ -Körner bei der selben Temperatur in die supraleitende Phase übergehen. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt die Menge und somit die Dichte der  $\text{MgB}_2$ -Kristalle ab, deren Sprungtemperatur auf einem Niveau liegt.

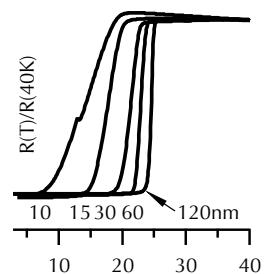


Abbildung 31: Widerstandsmessungen in Abhängigkeit der Schichtdicke. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt die Übergangsbreite zu.

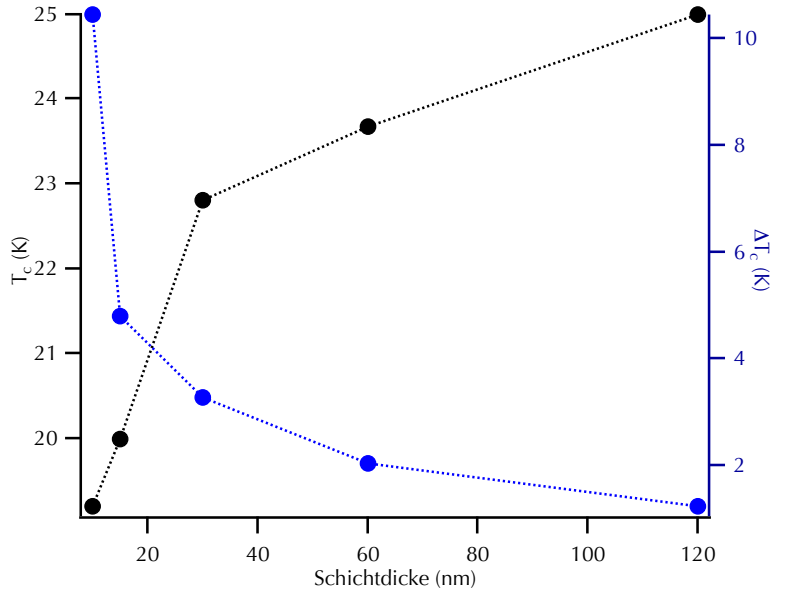


Abbildung 30: Sprungtemperaturmessungen (schwarze Kurve) und  $\Delta T_c$  (blau) in Abhängigkeit der Schichtdicke. Hier ist eine deutliche Abhängigkeit der Sprungtemperatur in Abhängigkeit der Schichtdicke erkennbar. Gleichzeitig kommt es zu einer Zunahme der Übergangswerte.

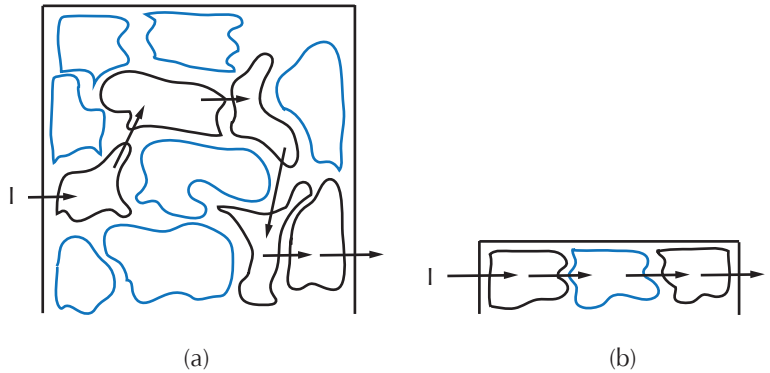


Abbildung 32: Bei einer großen Schichtdicke (a) kann der Strom die Schicht ungehindert passieren und so an jenen Körnern vorbeifließen, die evtl. eine niedrigere Sprungtemperatur zeigen (blaue Körner). Nimmt die Schichtdicke ab muss der Strom durch Körner hindurch, die bei einer niedrigeren Temperatur supraleitend werden (b).

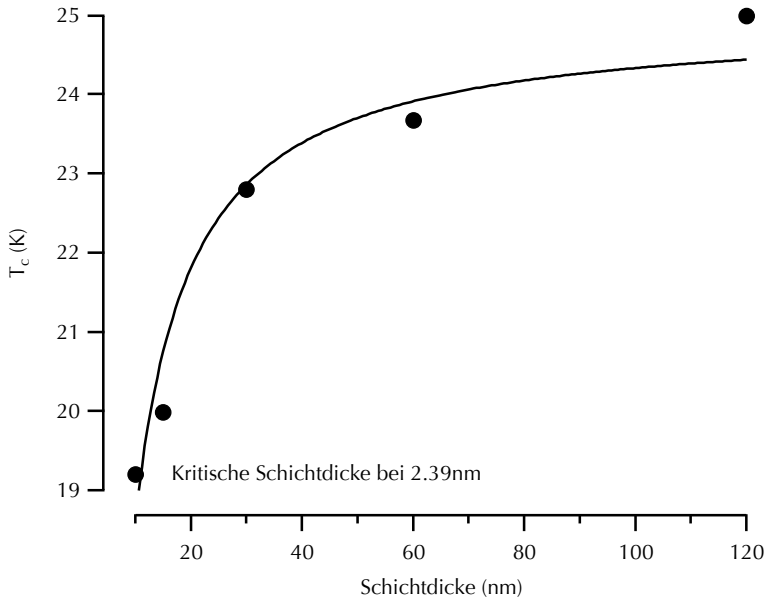


Abbildung 33: Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der Schichtdicke. Mit dem Modell von Cirillo et al. lassen sich die Messpunkte sehr gut anpassen.

Dieses soll in der Skizze 32 verdeutlicht werden. Die *blauen* Körner treten verzögert oder unter Umständen gar nicht in die supraleitende Phase ein. Der Suprastrom kann jedoch die Schicht ungehindert passieren, da genügend Körner vorhanden sind, die evtl. bei der gleichen Temperatur supraleitend werden (a). Bei einer kleineren Schichtdicke muss der Strom auch durch Körner hindurch, deren Sprungtemperatur nicht auf dem gleichen Niveau liegen (b). Dieses würde zudem auch die Zunahme von  $\Delta T_c$  von bis auf 10.45 K erklären.

Dieses ist natürlich nur unter der Voraussetzung gültig, dass die einzelnen Korngrößen kleiner als die eigentliche Schichtdicke sind, da sich sonst die Korn-Dichte nicht verändern würde. Obwohl alle Proben dieser Serie mit den gleichen Prozessparametern hergestellt wurden, kann nicht von einer konstanten Korngröße ausgegangen werden (vgl. Abb. 27). Bei einer Schichtdicke von 5 nm konnte keine Supraleitung mehr beobachtet werden, sodass von einer unteren Korngröße zwischen 5 nm und 10 nm ausgegangen werden kann, was sehr gut zu der Abschätzung passt, die im vorigen Kapitel mit der Scherrer-Formel errechnet wurde.

Abbildung 33 zeigt den gemessenen Verlauf der Sprungtemperatur in Abhängigkeit der Schichtdicken. Der Fit lehnt sich an das phänomenologische Modell von Cirillo et al. an, die den

supraleitenden Proximity Effekt an Nb/PdNi Grenzflächen untersucht und dabei die Schichtdicken beider Materialien variierten. <sup>52</sup> Die Fitfunktion ist gegeben durch

$$T_c(d_{SL}) = T_{cBulk} \left(1 - \frac{d_0}{d_{SL}}\right)$$

wobei  $d_0$  die unterste kritische Schichtdicke des Supraleiters,  $T_{cBulk}$  die Sprungtemperatur im Bulk und die Funktionsvariable  $d_{SL}$  die Schichtdicke des Supraleiters angibt. Nach dieser theoretischen Anpassung ist die kritische Schichtdicke, unter der sich kein supraleitender Phasenübergang mehr beobachten lässt auf  $d_0=2.39$  nm begrenzt.

Zusätzlich ergibt sich eine maximale Sprungtemperatur  $T_{cBulk}$  im Bulk von 25 K und liegt somit 15 K unter dem Literaturwert von 40 K bei epitaktisch aufgewachsenen bulkartigen  $MgB_2$ -Filmen. Da die Anpassung bei größeren Schichtdicken in eine Sättigung geht, ist davon auszugehen, dass höhere Schichtdicken die Sprungtemperatur nicht signifikant verbessern.

Im nächsten Abschnitt ist nun zu klären, ob die Sprungtemperatur aufgrund des Herstellungsprozesses oder der Wahl des Substrates bei der *in-situ* Herstellung auf 25 K begrenzt ist.

### Vergleich der $MgB_2$ -Schichten auf unterschiedlichen Substraten und Orientierungen

Bislang wurden die Transportmessungen auf (001) MgO-Substraten charakterisiert. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, inwiefern die Wahl des Substrates bei dünnen gesputterten  $MgB_2$ -Filmen mit der Sprungtemperatur, dem spezifischen Widerstand und der Übergangswerte korreliert ist.

Ziel dieses Abschnittes ist es die  $MgB_2$ -Schichten auf MgO-Substrat mit  $MgB_2$ -Schichten auf R-cut Saphir-Substrat und in (111)-Richtung orientiertem  $ZrO_2$ -Substrat zu vergleichen. Beim R-cut Saphir-Substrat handelt es sich um ein hexagonales Substrat, dessen Schnittfläche eine rhombische Kristalloberfläche bietet. Beide Substratsorten werden am häufigsten bei der Herstellung von  $MgB_2$ -Filmen verwendet, da die rechteckig geschnittene Oberfläche ein epitaktisches Wachstum von  $MgB_2$ -Filmen senkrecht zur a-b Ebene ermöglicht, aus dessen Geometrie sich ein hexagonaler Untergrund konstruieren lässt (vgl. Skizze 34).

Das (111)  $ZrO_2$  bietet dem  $MgB_2$ -Kristall ebenfalls eine rechteckige Oberfläche, die dem  $MgB_2$ -Kristall epitaktisches Wachs-

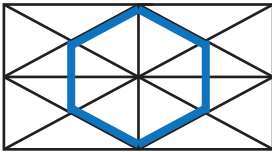


Abbildung 34: Aus vier rechteckig angeordneten Gitterzellen lässt sich eine hexagonale Grundfläche konstruieren.



tum ermöglichen sollte. Diese Substrate bieten im Gegensatz zu den (001) MgO-Substraten den Vorteil, dass es aufgrund der unterschiedlichen Gittersymmetrien zu einer geringeren Stresseinwirkung auf die unteren Monolagen des MgB<sub>2</sub>-Films kommt.

In Abbildung 35 werden die Sprungtemperaturen des MgB<sub>2</sub> auf ZrO<sub>2</sub> und R-cut Saphir mit denen auf MgO-Substrat verglichen. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, sind alle drei Proben im selben Sputterprozess hergestellt worden. Es ist erkennbar, dass die Sprungtemperaturen hier sehr nah beieinander liegen. Während beim MgO-Substrat das MgB<sub>2</sub> bei 22.3 K in die supraleitende Phase eintritt, liegt T<sub>c</sub> auf dem ZrO<sub>2</sub>-Substrat bei 23.7 K bzw. auf dem Saphir-Substrat bei 24 K. Vergleicht man dagegen die Übergangswerten, so zeichnet sich das ZrO<sub>2</sub> mit einem  $\Delta T_c$  von 1.23 K gegenüber dem Saphir-Substrat deutlich aus, bei dem das  $\Delta T_c$  bei 4.12 K liegt.

Zusammenfassend lässt sich hier jedoch keine signifikante Verbesserung der Sprungtemperatur, verglichen mit anderen Substraten, beobachten. Lediglich die Homogenität der MgB<sub>2</sub> Schicht verändert sich bei verschiedenen Substraten, was sich an den unterschiedlichen  $\Delta T_c$  zeigt. Da die Proben im selben Prozess hergestellt wurden, kann sich dieses daher auf die Verteilung und die mögliche Stresseinwirkung auf die MgB<sub>2</sub>-Kristalle an der Kristalloberfläche zurückführen lassen. Dieses soll schematisch an Skizze 36 verdeutlicht werden.

Abhängig vom Abstand der Netzebenen des Substrates kommt es zu einer Verzerrung an den Ankerpunkten zwischen den MgB<sub>2</sub>-Kristallen und der Substratoberfläche (a). Liegen die Netzebenen dagegen nahe beieinander, üben die Ankerpunkte mechanischen Stress auf die Kristalle aus (b). Diese Verzerrung wäre in diesem Fall für die Zunahme von  $\Delta T_c$  verantwortlich. Abhängig von der Größe des dabei entstehenden Stresses kann es dabei zu Unterschieden bezüglich der Sprungtemperatur und der Übergangswerte kommen.

## *Einfluss der Sputterrate von Magnesium auf die Sprungtemperatur*

Die größte Diskrepanz der Übergangswerten zeigte sich zwischen dem Saphir- und dem MgO-Substrat. Aus diesem Grund soll nun erörtert werden, inwieweit der Magnesiumfluss für das T<sub>c</sub> auf diesen beiden Substraten verantwortlich ist.

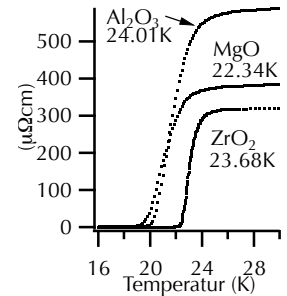


Abbildung 35: Sprungtemperaturvergleich in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur auf MgO-, Saphir- und ZrO<sub>2</sub>-Substrat.

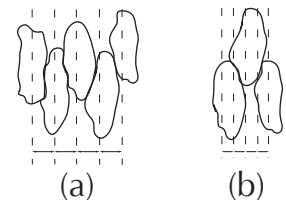


Abbildung 36: Verteilung der MgB<sub>2</sub>-Kristalle auf der Substratoberfläche. Die gestrichelten Linien sollen die Ankerpunkte auf dem Kristallgitter darstellen. Ist das Gitter zu weit verzerrt (a) sind nur wenige Ankerpunkte vorhanden. Wird das Gitter gestaucht (b), übt dieses mechanischen Stress auf die Kristalle aus.

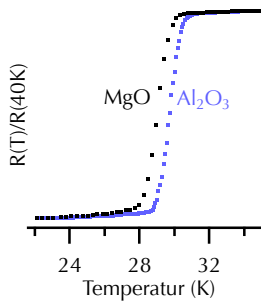


Abbildung 37: Vergleich einer 120 nm dicken  $\text{MgB}_2$ -Schicht auf  $\text{MgO}$ - und Saphir-Substrat.

Abbildung 37 zeigt die normierte Widerstandsmessung von zwei  $\text{MgB}_2$ -Proben mit einer Schichtdicke von 120 nm auf  $\text{MgO}$ - und auf Saphir-Substrat. Diese Proben wurden ohne die Lochblende hergestellt, so dass sich die Depositionsrate des Magnesiums von  $0.11 \text{ \AA/s}$  auf  $0.35 \text{ \AA/s}$  erhöht (vgl. Abb. 7). Bei diesen Proben konnten die in dieser Arbeit höchsten Sprungtemperaturen von bis zu 30.4 K auf Saphir und 29.8 K auf  $\text{MgO}$ -Substrat gemessen werden.

Demnach gibt es einen deutlichen Zusammenhang zwischen Sprungtemperatur und Depositionsrate des Magnesiums, jedoch keinen großen Unterschied zwischen Sprungtemperatur und Substrat. Zudem liegen die Übergangswerten sehr nahe beieinander. So beträgt  $\Delta T_c$  auf  $\text{MgO}$ -Substrat 1.65 K und auf Saphir-Substrat 1.7 K. Bei einem reduzierten Magnesiumfluss liegt die Sprungtemperatur bei der gleichen Schichtdicke bei etwa 25 K (vgl. Abb. 33). Da beide Sprungtemperaturen und Übergangswerten relativ nahe beieinander liegen, kann dieses als ein Beleg dafür angesehen werden, dass die Sprungtemperaturen von  $\text{MgB}_2$  in polykristalliner Form unabhängig von der Wahl des Substrates sind.

Ein vergleichbares  $T_c$  wurde bereits von Schneider et al. beobachtet. Sie stellten  $\text{MgB}_2$ -Filme mit einer unbekanntenen Schichtdicke auf Saphir-Substrat her. Deren maximale Sprungtemperatur lag beim co-Sputtern bei 28 K bei einer Auslagerungstemperatur von  $600^\circ\text{C}$  und einem Magnesiumfluss von  $1.3 \text{ \AA/s}$ .<sup>53</sup>

Um die Sprungtemperatur weiter zu optimieren, müssen die Proben bei hohem Druck ausgelagert werden, der annähernd gleich dem Partialdruck des Magnesiums ist (siehe Abb. 4).

Im Gegensatz zu gesputtertem Magnesium sollte sich bereits eine Verbesserung der Sprungtemperatur beim Evaporieren von Magnesium zeigen. Nachdem Schneider et al. ein kombiniertes Verfahren anwendeten, bei dem das Bor gesputtert und das Magnesium gedampft wurde, konnten sie ihre Sprungtemperatur von 28 K auf 33 K steigern. Ein ähnliches Verfahren wurde auch von Park et al. angewendet. Sie konnten zeigen, dass  $T_c$  von der Substratwahl abhängig ist. Sie stellten  $\text{MgB}_2$ -Filme mit einer Schichtdicke von 400 nm bis 500 nm her. Während das Bor gesputtert wurde, dampften sie das Magnesium zentral auf das beheizte Substrat auf. So erreichten sie mit auf  $\text{MgO}$ -Substrat aufgetragenen  $\text{MgB}_2$ -Filmen, eine Sprungtemperatur von 24 K, während sie bei c-plane orientierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten ein  $T_c = 37 \text{ K}$  von erreichten. Deren Depositionsrate lag bei  $16 \text{ \AA/s}$  bzw.  $3 \text{ \AA/s}$  und somit ebenfalls deutlich höher als die in dieser

<sup>53</sup> R Schneider u. a. (2005), *Physica C*, 432, S. 89–95

Arbeit benutzte. Die relativ geringe Sprungtemperatur auf MgO-Substrat begründen sie damit, dass sich MgB<sub>2</sub> nicht einfach auf MgO formieren kann, da dieses sehr stabil und nicht reaktiv ist.<sup>54</sup>

<sup>54</sup> S.C. Park u. a. (2009),  
*Physica C*, 469, S. 1574–1577

Dieser Zusammenhang konnte hier nicht bestätigt werden. So konnte in dieser Arbeit zwar eine vergleichbare bzw. eine verbesserte Sprungtemperatur auf MgO-Substrat im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Gruppen erreicht werden, jedoch konnte eine deutliche Abhängigkeit von der Substratwahl bezüglich der Sprungtemperatur nicht beobachtet werden.

### *Zusammenfassung*

In diesem Kapitel wurden die Transporteigenschaften der MgB<sub>2</sub>-Filme bezüglich der Schichtdicke, des Substrates und des Magnesiumflusses untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass es zwar eine deutliche Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der Schichtdicke und vom Magnesiumfluss gibt, jedoch die Wahl des Substrates eher eine untergeordnete Rolle spielt.

Dieses ist eigentlich ein sehr gutes Ergebnis, da für SPT- Experimente der Ferromagnet und die Tunnelbarriere idealerweise epitaktisch auf dem Substrat aufwachsen sollten und man somit auf die Wahl des Substrates stark eingeschränkt ist. Das gesputterte MgB<sub>2</sub> kann dagegen, unabhängig von der Untergrundbeschaffenheit, auf diese Materialien deponiert werden.



# Physikalische Parameter

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der magnetischen Anisotropie. Dabei wurden anhand der zweiten kritischen Magnetfelder der magnetische Anisotropiefaktor und die Ginzburg-Landau Kohärenzlängen bestimmt. Zudem wurde ein lateraler  $\text{MgB}_2/\text{Fe}/\text{MgB}_2$  Kontakt konstruiert, mit dem sich die supraleitenden Gaps ausmessen lassen. Die Ergebnisse dieses Abschnittes wurden bereits bei *Journal of Applied Physics* veröffentlicht.<sup>55</sup>

<sup>55</sup> S Fabretti u. a. (2012),  
*Journal of Applied Physics*,  
111, 07E112

## Anisotropie

Zur Bestimmung der oberen kritischen Felder  $H_{c2}$  und der Ginzburg-Landau Kohärenzlängen wurde eine Probe ausgewählt, deren Schichtdicke 120 nm beträgt und auf MgO-Substrat aufgetragen wurde. Die Sprungtemperatur dieser Probe liegt bei 29.8 K (vgl. Abb. 37).

Die bisherige Definition von  $T_c$  wird für die folgenden Untersuchungen in diesem Kapitel nicht weiter verwendet, da für die Messung der magnetischen Anisotropie die Sprungtemperatur bei angelegtem Magnetfeld (*field-cooling*) gemessen wird. Dabei kann es kurz vor dem Phasensprung aufgrund von Streuprozessen zu einem geringen Anstieg des Widerstandes in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes kommen, sodass die Sprungtemperatur zu optimistisch abgeschätzt werden würde (vgl. Abb. 38). Aus diesem Grund wird, wie in der Literatur oft für magnetische Anisotropiemessungen üblich, das  $T_c$  nach dem 90%-10% Kriterium definiert.

Im Folgenden soll die Abhängigkeit von  $T_c$  von der Richtung des angelegten Magnetfeldes untersucht werden. Hierzu wird während der Sprungtemperaturmessungen das Magnetfeld parallel und senkrecht zur Schichtebene angelegt. Da das  $\text{MgB}_2$  mit seiner hexagonalen Struktur, polykristallin und vorzugsweise senkrecht zur Substratoberfläche aufwächst, lässt sich im aniso-

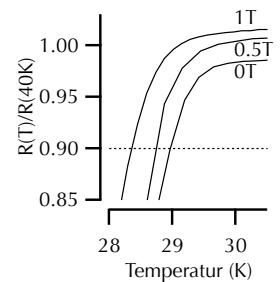


Abbildung 38: Definition der Sprungtemperatur bei 90% des auf 40 K normierten Widerstand in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes parallel zur a-b Ebene. Hier ist erkennbar, dass sich der Widerstand in Abhängigkeit des angelegten Feldes verschiebt.

<sup>56</sup> T Dahm und N Schopohl (2003), *Physical Review Letters*, 91, 1, S. 017001

tropen Fall zeigen, dass es aufgrund der beiden richtungsabhängigen Energielücken eine unterschiedliche Abhängigkeit der Sprungtemperatur in Abhängigkeit der Richtung des angelegten Magnetfeldes gibt.<sup>56</sup>

Unmittelbar über dem unteren kritischen Feld  $H_{c1}$  und dem oberen kritischen Feld  $H_{c2}$  befindet sich der Supraleiter in der Semi-Meissner Phase, d.h. neben der Meissner Phase existieren auch Fluss-Schläuche. Dieser Zwischenzustand ist charakteristisch für einen Supraleiter vom Typ 1.5. Die sich dabei ausbildenden Fluss-Schläuche durchziehen das dreidimensionale  $\pi$ -Gap. Im zweidimensionalen  $\sigma$ -Gap bilden sich dagegen planare Wirbel (Punktwirbel) aus. Aufgrund der anisotropen Kristallstruktur existieren bezüglich der a-b Ebene und der c-Richtung unterschiedliche Kohärenzlängen  $\xi_0$  und Londonschen Eindringtiefen  $\lambda_L$ . Sind beide unteren kritischen Felder überschritten, geht der Supraleiter vollständig in die Shubnikov-Phase über. Beim feldabhängigen Abkühlen der Probe ergeben sich daher, abhängig von der Richtung des angelegten Feldes, unterschiedlich hohe kritische Felder.

Die Londonsche Eindringtiefe  $\lambda_L$  wird für  $MgB_2$  zwischen  $\lambda(0)=85$  nm und  $\lambda(0)=180$  nm angegeben, sodass daraus ein unteres kritisches Feld von lediglich  $H_{c1}=27$  mT bis  $H_{c1}=48$  mT folgt. Die Kohärenzlängen liegen zwischen  $\xi_{a-b}(0)=3.7$  nm-12 nm für die a-b Ebene sowie  $\xi_c(0)=1.6$  nm-3.6 nm für die c-Richtung.<sup>57</sup> Zudem errechnet sich nach der BCS-Theorie für die Kohärenzlängen bezüglich der a-b Ebene ein  $\xi(0)_\sigma=13$  nm und  $\xi(0)_\pi=51$  nm. Analog ergibt sich für die Londonschen Eindringtiefen ein  $\lambda(0)_\sigma=47.8$  nm und  $\lambda(0)_\pi=33.6$  nm.<sup>58</sup>

Abbildung 39 (folgende Seite) zeigt die Sprungtemperaturmessungen bei parallel und senkrecht zur Schichtebene angelegtem Magnetfeld bis 4 T. Die oberen kritischen Felder lassen sich nach Shimakage et al. mit der Gleichung

$$H_{C2}(T) = H_{C2}(0)[1 - (T/T_c)^2]$$

anpassen.<sup>59</sup>

Der Verlauf der Anpassung bezüglich des parallel und des senkrecht zur Schichtebene angelegten Feldes ist in Abbildung 40 (folgende Seite) aufgetragen. Hierbei ergibt sich für die kritischen Felder parallel zur a-b Ebene  $H_{C2}^{||ab}(0)=20.07$  T und senkrecht zur a-b Ebene  $H_{C2}^{||c}(0)=17.33$  T.

<sup>57</sup> Cristina Buzea und Tsutomu Yamashita (2001), *Superconductor Science and Technology*, 14, R115

<sup>58</sup> V Moshchalkov u. a. (2009), *Physical Review Letters*, 120, 117001

<sup>59</sup> H Shimakage, S Miki, K Tsujimoto u. a. (2005), *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, 15, 2, S. 3269–3272

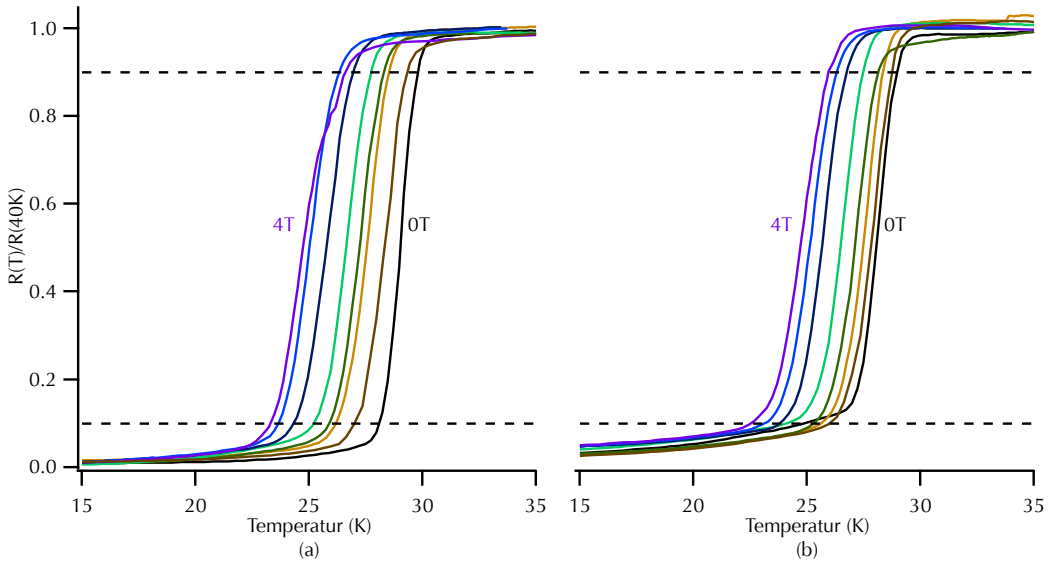


Abbildung 39: Widerstandsmessungen. (a) Feld senkrecht zur Schichtebene und (b) parallel zur Schichtebene angelegtem Magnetfeld.

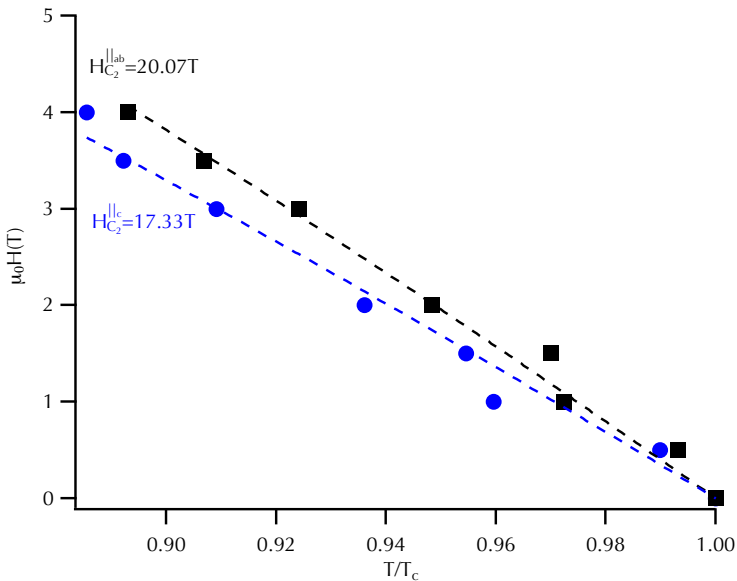


Abbildung 40: Theoretische Anpassungen der kritischen Magnetfelder. Das kritische Feld parallel zur a-b Ebene beträgt  $H_{C_2}^{lab}(0) = 20.07 T$  und das kritische Feld senkrecht zur a-b Ebene beträgt  $H_{C_2}^{lc}(0) = 17.33 T$ .

Aus

$$\gamma = \frac{H_{C2}^{\parallel ab}}{H_{C2}^{\parallel c}}.$$

errechnet sich ein Anisotropieverhältnis von  $\gamma=1.16$ .

Im Bulk, bei einem epitaktisch aufgewachsenen Kristallgitter liegen die kritischen Felder bei  $H_{C2}^{\parallel ab}(0)=12$  T bzw. bei  $H_{C2}^{\parallel c}(0)=11$  T, sodass der Anisotropiefaktor mit 1.09 relativ gut mit diesen Werten übereinstimmt.<sup>60</sup> Je nach Orientierung der  $MgB_2$ -Kristalle kommt es zu einem Anstieg von  $\gamma$ . Für dünne Schichten werden in der Literatur  $\gamma$ -Werte zwischen 1.25 und 2 und für die oberen kritischen Felder Werte zwischen 22.5 T -39 T für  $H_{C2}^{\parallel ab}(0)$  bzw. 12.5 T - 24 T für  $H_{C2}^{\parallel c}$  angegeben. Abhängig von der kristallinen Orientierung konnte ein Anisotropiefaktor von bis zu  $\gamma=9$  auf  $MgB_2$  Pulver-Proben gemessen werden.<sup>61</sup>

Die Ursache für den Anstieg des Anisotropiefaktors in Abhängigkeit der kristallinen Ausrichtung liegt in der kristallinen Ordnung und in der Reinheit begründet. Bei einer willkürlichen Ausrichtung der  $MgB_2$ -Kristalle oder dem Vorhandensein von Verunreinigungen entstehen Gitterdefekte. Zudem ist der Anisotropiefaktor temperaturabhängig, so dass hier nur  $\gamma$  nahe  $T_c$  angegeben werden kann.<sup>62</sup>

Vergleichenbare Messungen auf (001)  $MgO$ -Substrat wurden von Ferdeghini et al. durchgeführt. Sie stellten ebenfalls polykristallines  $MgB_2$  durch das gepulste Laserdepositionsverfahren her. Die Sprungtemperatur der von ihnen untersuchten Proben lag bei 31.4 K. Sie extrapolierten ein oberes kritisches Feld von  $H_{C2}^{\parallel ab}(0)$  von 26.4 T und  $H_{C2}^{\parallel c}$  von 14.6 T, sodass sie einen Anisotropiefaktor von  $\gamma=1.8$  ermitteln konnten.<sup>63</sup>

Der relativ geringe Anisotropiefaktor von 1.16 in dieser Arbeit zeigt daher, dass die Mehrzahl der  $MgB_2$ -Kristalle bei einer Schichtdicke von 120 nm entweder willkürlich oder mehrheitlich in einem Winkel unterhalb von  $90^\circ$  ausgerichtet sind. Zudem zeigt dieses, dass die gesputterten  $MgB_2$ -Schichten aufgrund der Struktur relativ viele Störstellen beinhalten, was für die hohen Werte der kritischen Felder spricht.

Mit den oben abgeschätzten Werten für das obere kritische Feld lassen sich nach der Ginzburg-Landau Theorie die Kohärenzlängen in der a-b Ebene nach

$$H_{C2}^{\parallel ab} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}\xi_c}$$

<sup>60</sup> D Hinz u. a. (2002), *Physica C*, 372, S. 1248–1250

<sup>61</sup> F Simon u. a. (2001), *Physical Review Letters*, 87, 4

<sup>62</sup> T Dahm und N Schopohl (2003), *Physical Review Letters*, 91, 1, S. 017001

<sup>63</sup> C Ferdeghini u. a. (2001), *Supercond. Sci. Technol.*, 14, S. 952–957



$$\phi_0 = 2.07 \cdot 10^{-15} \text{Vs}$$

und in der senkrechten c-Richtung nach

$$H_{C2}^{\parallel c} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}^2}$$

abschätzen. Dieses führt zu Kohärenzlängen von  $\xi_{ab}=4.36$  nm und  $\xi_c=3.76$  nm. Nominell passen diese Kohärenzlängen sehr gut zu denen, die bei dünnen Filmen gemessen worden sind.<sup>64</sup>

### Anisotropie am strukturierten Streifen

Bei der im folgenden untersuchten Probe beträgt die Schichtdicke 30 nm. Für die Messung der magnetischen Anisotropie wurde ein 300  $\mu\text{m}$  breiter und 7 mm langer  $\text{MgB}_2$ -Streifen mit der herkömmlicher Lithographie-Methode auf das Substrat strukturiert. Nach dem Argon-Ionen Ätzen verschlechterte sich die Sprungtemperatur dieser Schicht von 24 K auf 15.5 K.

Ob jedoch das Ionenätzen eine Unregelmäßigkeit während des Sputterprozesses, oder beide Faktoren für die Diskrepanz von annähernd 8.5 K verantwortlich ist, kann nicht sicher geklärt werden. Einen Einfluss des Ionenätzens auf die Sprungtemperatur konnte bereits von Mičunek et al. beobachtet werden. Zwar verschlechterte sich die Sprungtemperatur ihrer Schichten um lediglich 0.5 K nach dem Ätzprozess, die Übergangswerte nahm jedoch von 2 K auf 3.5 K zu.<sup>65</sup>

Wahrscheinlicher ist, dass der dünne  $\text{MgB}_2$ -Steg den Stromfluss durch die  $\text{MgB}_2$ -Schicht behindert, sodass der Strom auch Körner passieren muss, die nicht alle bei derselben Temperatur in die supraleitende Phase übergehen (vgl. Skizze 41). Dieses zeigt ebenfalls die relativ hohe Übergangswerte bei 0 Tesla von 3.5 K.

Abbildung 42 (folgende Seite) zeigt die Sprungtemperaturmessungen in Abhängigkeit des angelegten Feldes senkrecht und parallel zur Schichtebene.

Abbildung 43 (folgende Seite) zeigt das obere kritische Feld in Abhängigkeit der genormten Sprungtemperatur. Die Anisotropiemessungen der Schicht zeigen eine Anisotropie des oberen kritischen Feldes von  $H_{C2}^{\parallel}(0) = 14.73$  T und  $H_{C2}^{\perp}(0) = 10.8$  T. Die Kohärenzlänge für die a-b Ebene beträgt  $\xi_{ab}=5.52$  nm und für die senkrechte c-Richtung  $\xi_c=4.04$  nm.

Mit diesen Werten ergibt sich ein Anisotropie-Verhältnis von  $\gamma = 1.36$  und ist somit vergleichbar mit den Ergebnissen von Shimakage et al., die ein Anisotropie-Verhältnis von  $\gamma = 1.25$

<sup>64</sup> Cristina Buzea und Tsutomu Yamashita (2001), *Superconductor Science and Technology*, 14, R115

<sup>65</sup> R. Mičunek u. a. (2006), *Physica C*, 435, S. 78–81

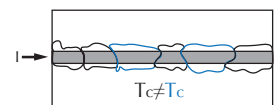


Abbildung 41: Der Stromfluss ist auf den 300  $\mu\text{m}$  dicken Steg begrenzt, und muss somit auch durch Körner hindurch, die eine andere kritische Temperatur zeigen (blaue Körner).

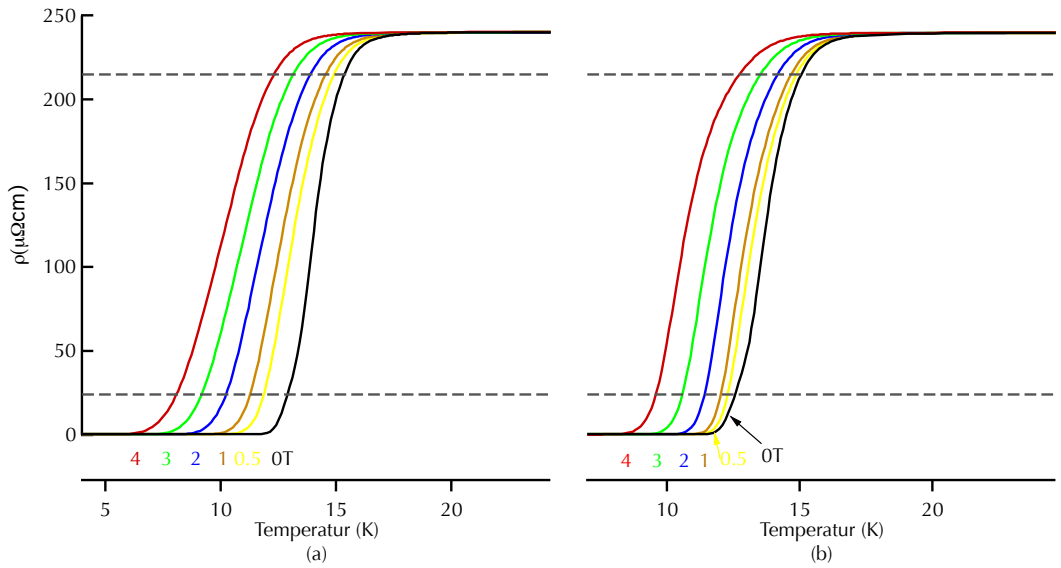


Abbildung 42: Widerstandsmessungen. (a) Feld senkrecht zur Schichtebene und (b) parallel zur Schichtebene angelegtem Magnetfeld.

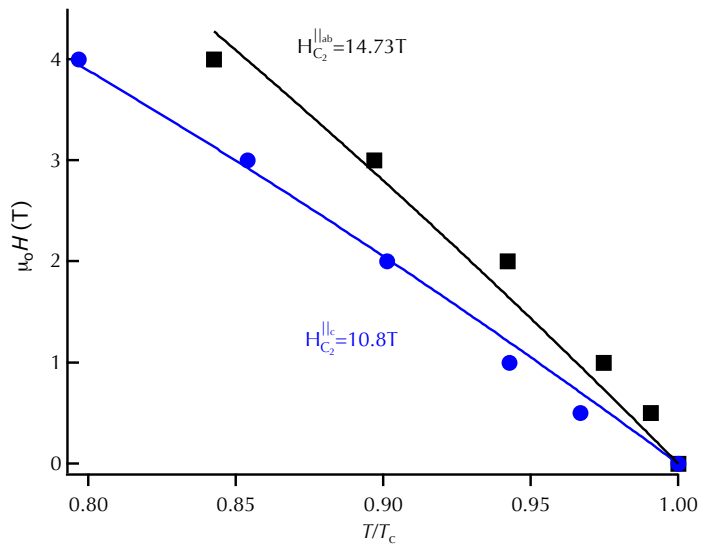


Abbildung 43: Anpassungen für die oberen kritischen Felder. Hier konnte  $H_{c2}^{\parallel} = 14.73\text{ T}$  und  $H_{c2}^{\perp} = 10.8\text{ T}$  angefitet werden.

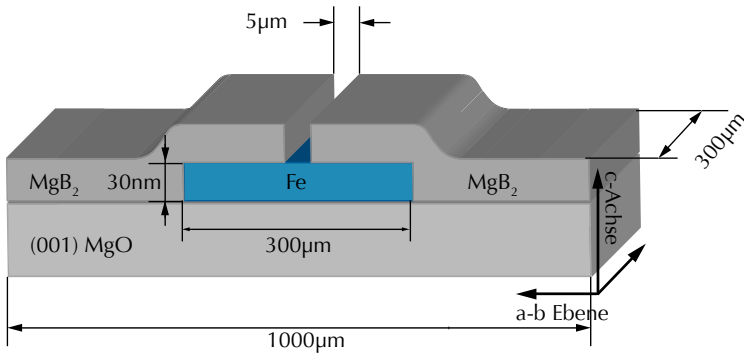


Abbildung 44: Die Probenanordnung des Lateral-Kontaktes. Der MgB<sub>2</sub>-Streifen ist durch einen Spalt von 5 μm getrennt.

für gesputterte dünne Filme auf hexagonalen Saphir-Substrat gemessen haben.<sup>66</sup>

Diese Kohärenzlängen liegen mit  $\xi_{ab}=5.52$  nm und  $\xi_c=4.04$  nm etwas über denen der 120 nm dicken nicht geätzten Schicht. Aufgrund der relativ geringen Anisotropie eignen sich diese Proben sehr gut für weitere Untersuchungen, um das supraleitende Gap auszumessen.

### Lateral Kontakt

Um die supraleitende Energielücke auszumessen, wurde ein 30 nm dicker und 300 μm breiter Eisenstreifen durch eine Schattenmaske auf das MgO-Substrat gesputtert. Anschließend wurde das MgB<sub>2</sub> flächig über den Eisenstreifen aufgetragen. Durch Ionenstrahl-Lithographie wurde ein Querstreifen mit einer Länge von 1000 μm und einer Breite von 300 μm quer über den Eisenstreifen strukturiert. Mittig über dem Eisenstreifen wurde der MgB<sub>2</sub>-Streifen durch einen Spalt von 5 μm wiederum mittels Ionenstrahl-Lithographie getrennt.

Eine Skizze der Probengeometrie ist in Abbildung 44 gegeben. Mit dieser Anordnung erhält man einen Supraleiter-Ferromagnet-Supraleiter Doppelbarrieren Kontakt. Aufgrund der senkrechten Kristallanordnung des MgB<sub>2</sub> fließt ein paralleler Quasipartikelstrom sowohl von der Kontakt-Oberfläche in die a-b Ebene als auch senkrecht in die c-Richtung der dünnen MgB<sub>2</sub>-Schicht. Die Spaltbreite von 5 μm wurde gewählt, damit es zu keinerlei Cooperpaar-Interaktionen zwischen den Supraleitern kommt.

<sup>66</sup> H Shimakage, S Miki, K Tsujimoto u. a. (2005), *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, 15, 2, S. 3269–3272

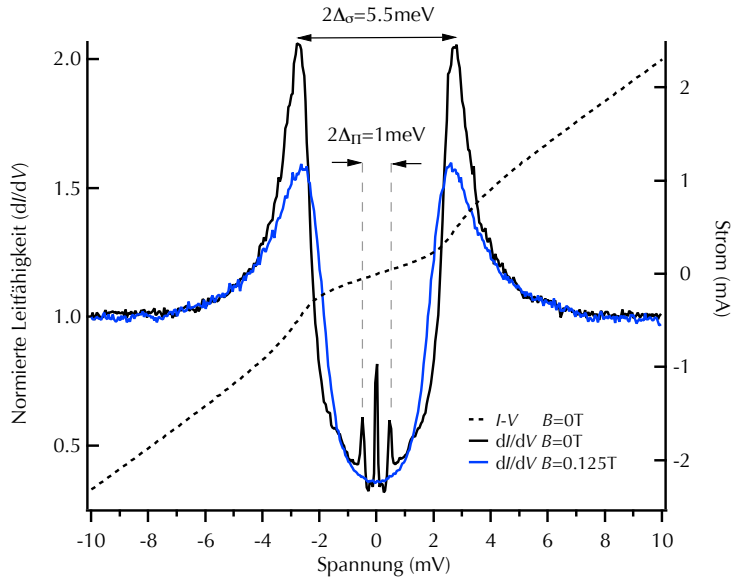


Abbildung 45:  $dI/dV$  Spektrum. Die schwarze Kurve zeigt das Spektrum bei 0,4 K. Die blaue Kurve zeigt den Verlauf bei einem angelegten Feld von 125 mT. Die gestrichelte Linie zeigt die dazugehörige  $I-V$  Kennlinie.

<sup>67</sup> Jean-Baptiste Laloë u. a. (2011), *Advances in Condensed Matter Physics*, 2011, S. 1–9

Diese Anordnung, wurde bereits von Kim und Moodera vorgeschlagen.<sup>67</sup> Der an der Eisen-MgB<sub>2</sub>-Grenzfläche auftretende Proximity-Effekt zerstört aufgrund der ferromagnetischen Kopplung die Supraleitung an der Kontaktfläche zum MgB<sub>2</sub>. So kann das nichtsupraleitende Segment eine metallische Barriere ausbilden.

Im supraleitenden Zustand beträgt der Widerstand dieser Anordnung 5 Ω, sodass der supraleitende Streifen von dem Eisenstreifen getrennt ist. Die Messung wurde in 4-Punkt Geometrie durchgeführt damit der Zuleitungswiderstand herausfällt.

Nachdem die Probe auf bis zu 1,6 K abgekühlt wurde, konnte die differentielle Leitfähigkeit ( $dI/dV$ ) an dieser Messgeometrie gemessen werden. Die Abbildung 45 zeigt sowohl die  $I-V$  Kennlinie als auch die  $dI/dV$  Charakteristik dieses Kontaktes.

Hierbei ist das schwach gekoppelte drei dimensionale  $\Delta_\pi$ -Gap bei annähernd 0,5 meV und das stark gekoppelt zwei dimensionale  $\Delta_\sigma$ -Gap bei 2,25 meV abgebildet. Die geringen Werte beider Gaps sind auf die relativ niedrige Sprungtemperatur von 15,5 K zurückzuführen. In Bezug auf dieses  $T_c$  kann das Gap theoretisch auf  $\Delta_\sigma=2,67$  meV und  $\Delta_\pi=0,86$  meV nach den Formeln von Liu et al. abgeschätzt werden.<sup>68</sup> Der Null-Bias-Leitungspeak (ZBCP) und das Abfallen der genormten differentiellen Leitfähigkeit auf

<sup>68</sup> Amy Liu u. a. (2001), *Physical Review Letters*, 87, 8, S. 087005

ein Minimum von 36% wird durch den Proximity-Effekt an der Ferromagnet-Supraleiter Grenzfläche verursacht.

Gonnelli et al. konnten anhand von Punkt-Kontakt Experimenten zeigen, dass ein magnetisches Feld von 1 T, das parallel zur a-b Ebene angelegt wurde, das schwach gekoppelte Gap im  $\pi$ -Band zerstört.<sup>69</sup>

Das Verschwinden des  $\Delta_\pi$  Gap bei einem parallel zur Filmebene angelegten Magnetfeld tritt bei dieser Probe bereits bei 0.125 T auf.

Dieses kann mit dem kleinen Beitrag des Quasipartikelstroms in der a-b Ebene aufgrund der geringen Sprungtemperatur begründet sein. Abbildung 45 zeigt die  $dI/dV$  Charakteristik mit einem angelegtem Feld von 0.125 T parallel zur Oberfläche.

Zusammenfassend zeigt sich, dass sich die in dieser Arbeit hergestellten Proben trotz ihrer reduzierten Sprungtemperatur gut für spintronische Anwendungen eignen würden. Zudem ist es möglich einen Quasipartikelstrom in beide Kristallrichtungen zu induzieren. Dieses macht gesputtertes  $\text{MgB}_2$  auch für weitere Anwendungen wie Josephson-Kontakte oder spinpolarisiertes Tunneln interessant.

<sup>69</sup> R Gonnelli u. a. (2004),  
*Physical Review B*, 69, 10,  
S. 100504



# Zusammenfassung und Ausblick

Im Verlauf dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist dünne supraleitende  $\text{MgB}_2$ -Schichten mit einer Schichtdicke von 30 nm in einer konventionellen Sputteranlage erfolgreich herzustellen.

Es hat sich gezeigt, dass der Partialdruck des Magnesiums und die Substrattemperatur sorgfältig aufeinander abgestimmt werden müssen. Zudem ist ein nachträgliches Auslagern notwendig, um die Bildung der  $\text{MgB}_2$ -Kristalle zu unterstützen. Zunächst wurden die Proben *ex-situ* bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert und deren Transporteigenschaften untersucht. Dabei zeigte sich, dass diese Proben aufgrund ihrer starken Oberflächenrauigkeit, nicht für Tunnelemente geeignet sind. Zudem ist man bestrebt, die  $\text{MgB}_2$ -Filme in einem einzelnen Herstellungsprozess herzustellen, um so *in-situ* Tunnelemente herstellen zu können.

Ausgehend von dieser Motivation, wie eine glattere Oberfläche, wurden die Proben in einem *in-situ* Herstellungsprozess synthetisiert. Dabei zeigte sich, dass es notwendig ist, diese mit einer Schutzschicht abzudecken, damit der supraleitende Phasenübergang beobachtet werden kann. Lediglich bei geringen Auslagerungstemperaturen konnte ohne eine Deckschicht ein Phasensprung beobachtet werden. Diese Problematik war bei den *ex-situ* hergestellten Proben nicht gegeben, da diese bereits mit einer  $\text{MgO}$ -Schicht abgedeckt wurden, um sie vor Oxidation zu schützen.

Aus diesem Grund wurde statt einer  $\text{MgO}$ -Deckschicht Bor gewählt, damit das während des Auslagerungsprozesses abdampfende Magnesium erneut  $\text{MgB}_2$ -Kristalle an der Bor-Schicht bildet. Dieses verringerte zunächst geringfügig die Sprungtemperatur, ermöglichte aber die Bildung von supraleitenden  $\text{MgB}_2$ -Kristallen bei hohen Auslagerungstemperaturen.

Oberflächen und Strukturuntersuchungen zeigten, dass das  $\text{MgB}_2$  polykristallin, bevorzugt senkrecht auf der Substratoberlä-

che aufliegt. Durch den *in-situ* Herstellungsprozess konnte die Oberflächenrauigkeit deutlich reduziert werden.

Anschließend wurden die supraleitenden Transporteigenschaften in Abhängigkeit der Schichtdicke und des Substrates untersucht. Hier zeigte sich, dass sich die kritische Temperatur bei etwa 25 K zu sättigen scheint. Ebenfalls ist die Wahl des Substrates nur geringfügig an der kritischen Temperatur beteiligt.

Verändert man dagegen den Magnesiumfluss und die Schichtdicke auf 120 nm, zeigte sich auf Saphir-Substrat eine Sprungtemperatur von 30.4 K bzw. 29.8 K auf MgO-Substrat .

Abschließend wurde die magnetische Anisotropie der  $\text{MgB}_2$ -Proben im Magnetfeld untersucht. Die oberen kritischen Felder lagen dabei bei einem angelegten Feld parallel zur a-b Ebene bei  $H_{C2}^{\parallel ab}(0) = 20.07 \text{ T}$  und senkrecht zur a-b Ebene bei  $H_{C2}^{\perp c}(0) = 17.33 \text{ T}$  was ein magnetisches Anisotropieverhältnis von  $\gamma = 1.16$  ergab. Dieses bestätigt, dass die  $\text{MgB}_2$ -Körner weitestgehend homogen in der Schicht verteilt und sehr gut senkrecht ausgerichtet sind. Dieses ermöglichte es, beide supraleitenden Gaps mit einem lateralen ( $\text{MgB}_2/\text{Fe}/\text{MgB}_2$ ) Kontakt auszumessen.

## Ausblick

Obwohl das in dieser Arbeit hergestellte  $\text{MgB}_2$  polykristallin ist und eine relativ niedrige Sprungtemperatur von 30 K zeigt, lässt es sich relativ einfach auf viele Substrate aufspalten. Dieses ermöglicht, besonders im Hinblick auf spinpolarisiertes Tunneln, völlig neue Möglichkeiten, wie die Spinpolarisation von Materialien mit einer Magnetisierung senkrecht zur Substratoberfläche auszumessen, da sich das  $\text{MgB}_2$  im Gegensatz zu Aluminium durch eine hohe Londonsche Eindringtiefe auszeichnet. Da bei Materialien mit einer senkrecht orientierten Magnetisierung das Magnetfeld senkrecht zur Schichtebene angelegt wird, muss das Tunnelement hinreichend klein strukturiert werden, damit das Magnetfeld den Supraleiter homogen durchdringen kann. Materialklassen mit einer senkrecht magnetischen Orientierung, wie  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ ,  $\text{CoPt}$  oder  $\text{CoPd}$ , sind sehr gut für STT (*spin-transfer torque*) Anwendungen geeignet.

Abbildung 46 zeigt die Tunnelkennlinie (I-V) und die differentielle Leitfähigkeitsmessung ( $dI/dV$ ) an einen ebenfalls in dieser Arbeit hergestellten  $\text{MgB}_2(30\text{nm})/\text{MgO}(6\text{nm})/\text{Fe}(30\text{nm})$  Tunnelkontakt.

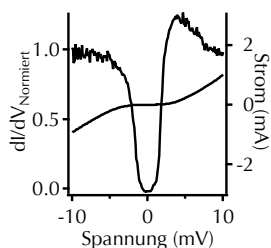


Abbildung 46:  $dI/dV$  Spektrum eines  $\text{MgB}_2/\text{MgO}/\text{Fe}$  Tunnelements bei 0.3 K.



Die differentielle Leitfähigkeit nimmt bis auf 0% ab, was ein eindeutiger Beweis für einen Tunnelstrom durch die Barriere darstellt. Allerdings sind die Asymmetrien an den Gap-Kanten nicht erklärbar, was Raum für weitere Untersuchungen bietet, da es bisher noch nie gelungen ist  $\text{MgB}_2$  Tunnelemente zu sputtern.



# Literatur

- Ahn, J, S Lee, Y Hwang, G Sung und D Kim (2003), "Fabrication of MgB<sub>2</sub> thin film by rf magnetron sputtering", *Physica C*, S. 388–389.
- Aslamasov, LG und AI Larkin (1968), "The influence of fluctuation pairing of electrons on the conductivity of normal metal", *Physics Letters A*, 26.
- Bardeen, J., L.N. Cooper und Schrieffer J.R. (1957), "Theory of Superconductivity", *Physical Review*, 108, 5, S. 1175.
- Blasius, T. (2010), "Dissertationsschrift: Strukturelle und dynamische Eigenschaften der Vortex-Materie in Hochtemperatur-Supraleitern", *Uni-Konstanz*.
- Bouquet, F L, Y Wang, R A Fisher, D G Hinks, J D Jorgensen, A Junod und N E Phillips (2007), "Phenomenological two-gap model for the specific heat of MgB<sub>2</sub>", *Europhys. Lett*, 56, cond-mat/0107196, 856. 7 p.
- Bu, S, D Kim, J Choi und J Giencke (2002), "Synthesis and properties of c-axis oriented epitaxial MgB thin films", *Applied Physics Letters*, 81, 10, S. 1851–1853.
- Buzea, Cristina und Tsutomu Yamashita (2001), "Topical review", *Superconductor Science and Technology*, 14, R115.
- Canfield, PC und GW Crabtree (2003), "Magnesium diboride: better late than never", *Phys Today*, S. 34–40.
- Chen, X, Y Wang, Y Xue, R Meng, Y Wang und C Chu (2001), "Correlation between the residual resistance ratio and magnetoresistance in MgB<sub>2</sub>", *Physical Review B*, 65, 2, S. 024502.
- Choi, H, D Roundy, H Sun und M Cohen (2002), "The origin of the anomalous superconducting properties of MgB<sub>2</sub>", *Nature*, 418, S. 758–760.
- Cirillo, C, S Prischepa, M Salvato, C Attanasio, M Hesselberth und J Aarts (2005), "Superconducting proximity effect and interface transparency in Nb/PdNi bilayers", *Physical Review B*, 72, 14, S. 144511.

- Clem, JR (1967), "Impurity Dependence of the Critical Field in Anisotropic Superconductors", *Physical Review*, 153, 2, S. 449–454.
- Dahm, T und N Schopohl (2003), "Fermi Surface Topology and the Upper Critical Field in Two-Band Superconductors: Application to MgB<sub>2</sub>", *Physical Review Letters*, 91, 1, S. 017001.
- D.K. Finnemor und D.E Mapother (1965), "Superconducting Properties of Tin Indium and Mercury Below 1 Degree K", *Physical Review*, 140, S. 507.
- Eisaki, H., H. Takagi, RJ Cava, K. Mizuhashi, JO Lee, S. Uchida, B. Batlogg, JJ Krajewski und WF Peck (1994), "Competition between magnetism and superconductivity in the new rare earth nickel boride carbides", *Physica C*, 235, S. 2539–2540.
- Eom, C.B., M Lee, J Choi, L Belenky und X Song (2001), "High critical current density and enhanced irreversibility field in superconducting MgB<sub>2</sub> thin films", *Nature*, 411, S. 558–560.
- Ermolov, S, M Indenbom und A Rossolenko (2001), "Superconducting MgB<sub>2</sub> films obtained by magnetron sputtering", *JETP Letters*, 73, S. 557–561.
- Erven, T Kim, M Muenzenberg und J Moodera (2002), "Highly crystallized as-grown smooth and superconducting MgB films by molecular-beam epitaxy", *Applied Physics Letters*, 81, 26, S. 4982–4984.
- Fabretti, S, M Schäfers, O Schebaum, P Thomas und A Thomas (2012), "Transport measurements on lateral MgB<sub>2</sub>/Fe/MgB<sub>2</sub> junctions", *Journal of Applied Physics*, 111, 07E112.
- Fan, Z Y, D G Hinks, N Newman und J M Rowell (2001), "Experimental study of MgB<sub>2</sub> decomposition", *Applied Physics Letters*, 79, 1, S. 87.
- Ferdeghini, C, V Ferrando, G Grassano und W Ramadan (2001), "Growth of c-oriented MgB<sub>2</sub> thin films", *Supercond. Sci. Technol*, 14, S. 952–957.
- Gonnelli, R, D Daghero, A Calzolari, G Ummarino, Valeria Della-rocca, V Stepanov, J Jun, S Kazakov und J Karpinski (2004), "Magnetic-field dependence of the gaps in a two-band superconductor: A point-contact study of MgB<sub>2</sub> single crystals", *Physical Review B*, 69, 10, S. 100504.
- Gubser, D (1972), "Anisotropy and Strong-Coupling Effects on the Critical-Magnetic-Field Curve of Elemental Superconductors", *Physical Review B*, 6, 3, S. 827–831.
- He, T, R Cava und J Rowell (2002), "Reactivity of MgB with common substrate and electronic materials", *Applied Physics Letters*, 80, S. 291–293.

- Hinks, D G, H Claus und J D Jorgensen (2001), "The complex nature of superconductivity in MgB<sub>2</sub>: as revealed by the reduced total isotope effect", *Nature*, 411, 6836, S. 457–460.
- Hinz, D, A Handstein, G Fuchs und KH Müller (2002), "Superconductivity - Observation of texture for fully dense MgB<sub>2</sub> superconductor processed by hot deformation", *Physica C*, 372, S. 1248–1250.
- Jin, B B, T Dahm, C Iniotakis, A I Gubin, Eun-Mi Choi, Hyun Jung Kim, Sung-Ik Lee, W N Kang, S F Wang, Y L Zhou, A V Pogrebnnyakov, J M Redwing, X X Xi und N Klein (2004), "Dependence of penetration depth, microwave surface resistance and energy gap of MgB<sub>2</sub> thin films on their normal-state resistivity", *Superconductor Science and Technology*, 18, 1, S. L1–L4.
- Jung, C U, Min-Seok Park, W N Kang, Mun-Seog Kim, Kijoon H P Kim, S Y Lee und Sung-Ik Lee (2001), "Effect of sintering temperature under high pressure on the superconductivity of MgB<sub>2</sub>", *Applied Physics Letters*, 78, 26, S. 4157.
- Kim, H, K Song, R Ko und S Oh (2009), "Fabrication of In-Situ MgB<sub>2</sub> Films Using Evaporation and Sputtering Simultaneous Deposition Technique", *IEEE transactions on applied superconductivity*, 19, 3.
- Kim, J, R Newman und N Newman (2003), "Thermochemistry of MgB<sub>2</sub> thin film synthesis", *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 13, 2, S. 3238–3241.
- Klie, RF, JC Idrobo, ND Browning, KA Regan, NS Rogado und RJ Cava (2001), "Direct observation of nanometer-scale Mg- and B-oxide phases at grain boundaries in MgB", *Applied Physics Letters*, 79, S. 1837.
- Klie, RF, JC Idrobo, ND Browning, A Serquis, YT Zhu, XZ Liao und FM Mueller (2002), "Observation of coherent oxide precipitates in polycrystalline MgB", *Applied Physics Letters*, 80, S. 3970.
- Kortus, J, I Mazin, K.D Belashchenko, V.P. Andropov und L Boyer (2001), "Superconductivity of metallic boron in MgB<sub>2</sub>", *Physical Review Letters*, 86, S. 4656–4659.
- Laloë, Jean-Baptiste, Tae Hee Kim und Jagadeesh S Moodera (2011), "Molecular-Beam Epitaxially Grown MgB<sub>2</sub> Thin Films and Superconducting Tunnel Junctions", *Advances in Condensed Matter Physics*, 2011, S. 1–9.
- Lee, S, J Ahn, Y Kim, S Moon und K Lee (2003), "Properties of MgB<sub>2</sub> thin films made by radio frequency magnetron co-

- sputtering", *Superconductor Science and Technology*, 16, S. 1550–1553.
- Lee, S, K Chen, SH Baek, W Dai, BH Moeckly, Q Li, X Xi, MS Rzcowski und CB Eom (2009), "Growth of MgB<sub>2</sub> Thin Films In Situ by RF Magnetron Sputtering With a Pocket Heater", *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, 19, 3, S. 2811–2814.
- Liu, Amy, I Mazin und Jens Kortus (2001), "Beyond Eliashberg Superconductivity in MgB<sub>2</sub>: Anharmonicity, Two-Phonon Scattering, and Multiple Gaps", *Physical Review Letters*, 87, 8, S. 087005.
- Liu, ZK, DG Schlom, Q Li und XX Xi (2001), "Thermodynamics of the Mg–B system: Implications for the deposition of MgB thin films", *Applied Physics Letters*, 78, S. 3678.
- Liu, Z, J Lettieri und D Schlom (2002), "Thermodynamics and thin film deposition of MgB<sub>2</sub> superconductors", *Supercond. Sci. Technol.*, 15, S. 451–457.
- Liu, Z, D Schlom und Q Li (2001), "Thermodynamics of the Mg–B system: Implications for the deposition of MgB thin films", *Applied Physics Letters*.
- Mazin, I und Antropov V.P. (2003), "Electronic structure, electron-phonon coupling, and multiband effects in MgB<sub>2</sub>", *Physica C Superconductivity*, 385, S. 49–65.
- Mičunek, R., A. Peceník, M. Kúš P.and Zahoran, M. Tomášek, T. Plecenik, M. Gregor, V. Štefečka M.and Jacko, J. Gregus, B. Grančič, M. Kubinec und M. Mahel (2006), "Preparation of MgB<sub>2</sub> superconducting thin films by magnetron sputtering", *Physica C*, 435, S. 78–81.
- Moshchalkov, V, M Menghini, T Nishio, QH Chen, A.V. Silhanek und Dao V.H (2009), "Type-1.5 Superconductivity", *Physical Review Letters*, 120, 117001.
- Nagamatsu, Jun, Norimasa Nakagawa, Takahiro Muranaka und Yuji Zenitani Jun Akimitsu (2001), "Superconductivity at 39K in magnesium diboride", *Nature*, 40, S. 63–64.
- Naito, M (2004), "MgB<sub>2</sub> thin films for superconducting electronics", *Superconductor Science and Technology*, 17, R1–R18.
- O Brian, A, B Villegas und J.Y Gu (2009), "Sputtered magnesium diboride thin films: Growth conditions and surface morphology", *Physica C*, 469, S. 39–43.
- Padamsee, H, JE Neighbor und C.A. Schiffman (1973), "Quasiparticle Phenomenology for Thermodynamics of Strong-Coupling Superconductors", *Journal of Low Temperature*, 12, S. 387–411.

- Park, S.C., K.J. Song, S.G Kang, Y.J. Lim, J.-K. Chung und C.J. Kim (2009), "Fabrication and characterization of superconducting MgB<sub>2</sub> thin films grown by rf sputtering and thermal evaporation method", *Physica C*, 469, S. 1574–1577.
- Saito, A, A Kawakami, H Shimakage und Z Wang (2002), "As-grown MgB<sub>2</sub> thin films deposited on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates with different crystal", *Superconductor Science and Technology*, 15, S. 1325–1329.
- Saito, Atsushi, Akira Kawakami, Hisashi Shimakage und Zhen Wang (2001), "As-Grown Deposition of Superconducting MgB<sub>2</sub> Thin Films by Multiple-Target Sputtering System", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, S. 127.
- Schneider, R, J Geerk, G Linker, F Ratzel, A.G Zaitsev und B Obst (2005), "In situ deposition of MgB<sub>2</sub> thin films by magnetron cost puttering and sputtering combined with thermal evaporation", *Physica C*, 432, S. 89–95.
- Shimakage, H, S Miki und K Tsujimoto (2005), "Characteristics of as-grown MgB<sub>2</sub> thin films made by sputtering", *IEEE transactions on applied superconductivity*, 15, S. 3269–3272.
- Shimakage, H, S Miki, K Tsujimoto, Z Wang, T Ishida und M Tonouchi (2005), "Characteristics of as-grown MgB<sub>2</sub> thin films made by sputtering", *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, 15, 2, S. 3269–3272.
- Simon, F, A Janossy, T Feher, F Murányi, S Garaj, L Forró, C Petrovic, S Bud'ko, G Lapertot, V Kogan und P Canfield (2001), "Anisotropy of Superconducting MgB<sub>2</sub> as Seen in Electron Spin Resonance and Magnetization Data", *Physical Review Letters*, 87, 4.
- Singh, R, Y Shen und R Gandikota (2008), "Effect of stoichiometry on oxygen incorporation in MgB<sub>2</sub> thin films", *Supercond. Sci. Technol*, 21, S. 015018.
- Stull, D (1972), *American Institute of Physics Handbook*, third edition.
- Ulucan, S, L Ozyuzer und S Okur (2007), "Superconducting thin films grown by magnetron sputtering", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9, S. 449–452.
- Wasa, K und S Hayakawa (1992), "Handbook of Sputter Deposition Technology", *Noyes Publications, Westwood, New Jersey U.S.A.*
- Wlate, A. (2006), "Thermodynamik von Mehrband-Supraleitern", *Dissertation, TU Dresden*.
- Wong-Ng, McMurdie, Paretzkin, Hubbard, Dragoo und NBS (1987), *ICDD Grand-in-Aid*.

- Xi, X X, X H Zeng, A Soukiassian, J Jones, J Hotchkiss, Yu Zhong, C O Brubaker, Zi-Kui Liu, Lettieri J, D G Schlom, Y F Hu, E Wertz, Qi Li, W Tian, Sun H P und Pan X Q (2002), "Thermodynamics and thin film deposition of MgB<sub>2</sub> superconductors", *Supercond.Sci.Technol*, 15, S. 451–457.
- Zhuang, C, T Tan, Y Wang, S Bai, X Ma und H Yang (2009), "Clean MgB<sub>2</sub> thin films on different types of single-crystal substrate fabricated by hybrid physical-chemical vapor deposition", *Supercond. Sci. Technol.*, 22, S. 02500.



# Anhang

## Publikationsliste

### Erstautorpublikationen

S. Fabretti, M. Schäfers, O. Schebaum, P. Thomas und A. Thomas, Transport measurements on lateral  $\text{MgB}_2/\text{Fe}/\text{MgB}_2$  junctions, *Journal of Applied Physics*, 111: 07E112, 2012

S. Fabretti, P. Thomas, M. Meinert, I-M Imort und A. Thomas, Fabrication of Superconducting  $\text{MgB}_2$  Thin Films by Magnetron Co-Sputtering on (001)  $\text{MgO}$  Substrates, Akzeptiert zur Veröffentlichung im *Journal of Superconducting and Novel Magnetism*

### Koautorpublikation

O. Schebaum, S. Fabretti, J.S. Moodera und A. Thomas, Spin-polarized tunneling in  $\text{MgO}$ -based tunnel junctions with superconducting electrodes, *New Journal of Physics*, 14: 033023, 2012

### Konferenzbeiträge

Direct measurement of the spin polarization of Co-Fe and Co-Fe-B (Poster), DPG Frühjahrstagung 2009, Dresden

Fabrication of  $\text{MgB}_2$  thin films by co-sputtering (Poster), DPG Frühjahrstagung 2010, Regensburg

Fabrication of superconducting  $\text{MgB}_2$  thin films by magnetron co-sputtering on (001)  $\text{MgO}$  substrates (Vortrag), DPG Frühjahrstagung 2011, Dresden

Fabrication of superconducting  $\text{MgB}_2$  thin films and characterization by THz-transmission spectroscopy (Poster in Zusammenar-

beit mit dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck Gesellschaft,  
Berlin), DPG Frühjahrstagung 2011, Dresden

Transport measurements of lateral  $\text{MgB}_2/\text{Fe}/\text{MgB}_2$  junctions  
(Poster), MMM Conference 2011, Scottsdale AZ

Transport measurements of lateral  $\text{MgB}_2/\text{Fe}/\text{MgB}_2$  junctions  
(Vortrag), DPG Frühjahrstagung 2012, Berlin

Fabrication of Superconducting  $\text{MgB}_2$  Thin Films by Magnetron  
Co-Sputtering on (001)  $\text{MgO}$  Substrates (Poster), ICSM Confe-  
rence 2012, Istanbul

## Transport measurements on lateral MgB<sub>2</sub>/Fe/MgB<sub>2</sub> junctions

Savio Fabretti,<sup>a)</sup> Markus Schäfers, Oliver Schebaum, Patrick Thomas, and Andy Thomas<sup>b)</sup>  
*Thin Films and Physics of Nanostructures, Bielefeld University, Bielefeld NRW 33615, Germany*

(Presented 3 November 2011; received 23 September 2011; accepted 20 October 2011; published online 15 February 2012)

The magnetic anisotropy and transport properties of superconducting MgB<sub>2</sub> thin films on MgO (100) substrates were studied. The films were prepared by rf/dc-magnetron cosputtering and with *in situ* annealing temperatures of 650 °C. The film orientation was measured by X-ray diffractometry, which revealed a c-axis orientation of the MgB<sub>2</sub> films. The critical onset temperature without field cooling is 15.5 K. We found a critical field of 14.73 T parallel to the film plane and 10.79 T perpendicular to the film plane from transport measurements of the dependence of the applied magnetic field. Differential conductance measurements of a lateral MgB<sub>2</sub>/Fe/MgB<sub>2</sub> junction show the  $\Delta_{\pi}$  gap and the  $\Delta_{\sigma}$  gap. © 2012 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3671792]

### I. INTRODUCTION

Even ten years after the discovery of the superconducting properties of magnesium diboride (MgB<sub>2</sub>),<sup>1</sup> it remains a topic of interest for both basic research and technical applications. A high transition temperature of 40 K and a large coherence length makes the BCS-superconductor MgB<sub>2</sub> interesting for spintronic devices.<sup>2,3</sup> Many thin film preparation techniques have been developed since the discovery of the superconductivity of MgB<sub>2</sub>, but sputtering is the only suitable method for large-scale production.<sup>4</sup> Until now, only a few technical devices with MgB<sub>2</sub> thin films have been fabricated by sputtering.

Many ferromagnets, in particular Heusler compounds with their cubic L2<sub>1</sub>-structure, fit MgO (100) substrates with a mismatch of only a few percent.<sup>5</sup> The magnetic characterization and investigation of the transport properties of sputtered MgB<sub>2</sub> thin films on MgO (100) substrates is therefore required to use MgB<sub>2</sub> as a superconductor-ferromagnet-superconductor ( $\pi$ -)junction. Furthermore, lateral junctions are also of interest for creating SQUIDs based on ferromagnetic weak links.<sup>6</sup> A further advantage of MgO substrates over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates is that no reaction is observed with MgB<sub>2</sub> at annealing temperatures up to 800 °C.<sup>7</sup> This also makes MgO valuable for thin film device applications.

In this work, we will show that MgB<sub>2</sub> thin films prepared by sputtering on MgO (100) substrates have magnetic anisotropic properties that are comparable to films on hexagonal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates. Furthermore, we created an iron-based lateral junction that shows tunneling-like behavior with respect to its *I-V* and *dI/dV* characteristics.

### II. SAMPLE PREPARATION

We used MgO (100) substrates for our samples. First, an MgO buffer layer with a thickness of 5 nm was deposited by rf-magnetron sputtering to create a clean surface. Next, a

30 nm thick and 300  $\mu$ m wide iron strip was sputtered through a shadow mask. Then, the sample was placed on a heated substrate holder, which was rotating at 5 rpm. The MgB<sub>2</sub> was deposited by magnetron rf and dc co-sputtering on the heated substrate. Subsequently, the MgB<sub>2</sub> layer was covered with a 3.5 nm thick Boron layer. The substrate temperature ( $T_s$ ) was kept constant at 290 °C during the sputtering process. Finally, the samples were *in situ* annealed at 650 °C for 20 min. A 300  $\mu$ m wide and 7 mm long strip with a thickness of  $30 \pm 3$  nm was created by lithography and ion beam etching for the magnetic anisotropy characterization of the MgB<sub>2</sub>. The values were corrected for an offset of 3.8  $\Omega$  from 2-point measurements of the resistance.

For the *I-V* and *dI/dV* measurements, an MgB<sub>2</sub> cross-strip with a length of approximately 1000  $\mu$ m was prepared. A sketch of the sample geometry is given in Fig. 1. The MgB<sub>2</sub> strip was disconnected by a groove of approximately 5  $\mu$ m. With this alignment, we obtain a lateral superconductor ferromagnet superconductor double 'barrier' junction. A quasiparticle current thus flows on the junction surface in both the c-axis direction and the a-b plane direction of the MgB<sub>2</sub> thin film. At the superconducting state, the resistivity of the junction is equal to 5  $\Omega$  as measured by a standard four-point probe. The transport measurements were taken in a closed-cycle <sup>4</sup>He-cryostat with a temperature range of 1.6–300 K and a magnetic field of up to 4 T.

### III. EXPERIMENTS AND DISCUSSION

First, we determined the transition temperature with magnetic field applied in both directions. In Fig. 2, the transition temperatures for the magnetic field perpendicular to the film plane are shown. Similarly, the in-plane transition temperature is shown in Fig. 3. We define the critical onset temperature at a resistivity of 90% with regard to the resistivity in the non-superconducting state. This is marked by the dashed lines in Fig. 2 and Fig. 3. The critical onset temperature is 15.5 K at 0 T. This small transition temperature is caused by the *in situ* annealing process and the non-epitaxial growth of the MgB<sub>2</sub> due to the sputtering process. The  $T_c$

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: fabretti@physik.uni-bielefeld.de.

<sup>b)</sup> URL: www.spinelectronics.de.

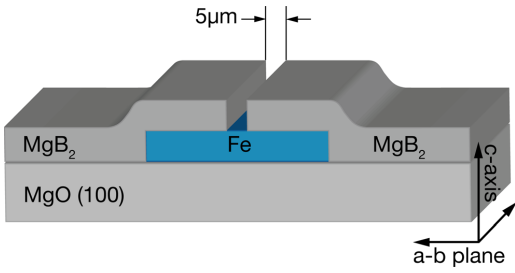


FIG. 1. (Color online) The schematic sample geometry of the iron based lateral junction. The MgB<sub>2</sub> strip is separated by a groove of 5 μm.

differs with the preparation method and the choice of the substrates.<sup>8–12</sup> Our  $T_c$  is in good agreement with the investigation of Mori *et al.* if we compare our results with their samples that were *in situ* annealed at 600 °C for 30 min.<sup>4</sup> We achieve transition onset temperatures of up to 31 K for ex-situ annealed MgB<sub>2</sub> samples with a thickness of 60 nm on sapphire substrates. However, the *in situ* annealed samples are of greater interest for further investigations with respect to applications and devices. We observed a (0002) MgB<sub>2</sub> peak at a 2 Θ angle of 51.8° by X-ray diffraction measurements with an average wavelength of λ = 1.54184 Å emitted by a copper anode. This indicates an out-of-plane orientation of the c-axis with a lattice constant of c = 3.5298 Å. Due to the different crystal structures of MgB<sub>2</sub> and MgO, a non-epitaxial growth is most certain. However, it was reported by van Erven *et al.* that the MgB<sub>2</sub> film is rotated by approximately 45° in the plane with respect to MgO. This leads to a lattice mismatch of ~3% for two unit cells of MgB<sub>2</sub> on one MgO unit cell.<sup>13,14</sup>

Figure 4 shows the dependence on the upper critical field of the normalized transition temperature. We estimated our upper critical field with the formula

$$H_{C2}(T) = H_{C2}(0) \left[ 1 - (T/T_c)^2 \right],$$

which was also used by Shimakage *et al.*<sup>15</sup> The anisotropy measurements of our films lead to a critical magnetic field of

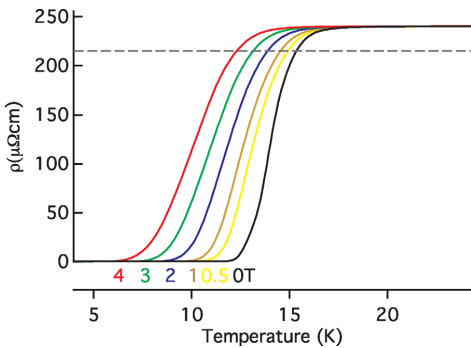


FIG. 2. (Color online) Magnetic field dependence of the electrical resistivity with the magnetic field perpendicular to the film plane. The dashed line defines the critical onset temperature.

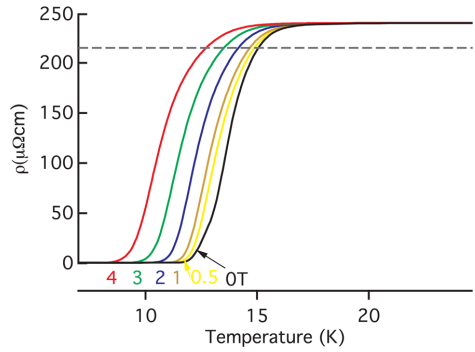


FIG. 3. (Color online) Magnetic field dependence of the resistivity with the magnetic field parallel to the film plane.

$H_{C2}^{\parallel} = 14.73$  T and  $H_{C2}^{\perp} = 10.8$  T. The coherence length for the a-b plane is  $\xi_{ab} = 4.06$  nm and for the c-plane is  $\xi_c = 3.1$  nm as calculated by the Ginzburg-Landau theory.<sup>16</sup> With these values, we achieve a magnetic anisotropy ratio of  $\gamma = 1.36$ , which is an increase of 11.8% over the results of Shimakage *et al.*<sup>15</sup> They measured an anisotropy ratio of  $\gamma = 1.25$  for sputtered thin films on hexagonal-oriented sapphire substrates.

Finally, we conducted transport measurements of lateral junctions. Figure 5 shows the  $I$ - $V$  characteristic of the junction at 2 K. The  $I$ - $V$  measurement shows the expected ohmic behavior at room temperature (not shown), whereas the gap in the density of states of the superconductor is observed in the superconducting state. The  $dI/dV$  characteristics are also shown in Fig. 5. These characteristics show the weakly coupled three-dimensional  $\Delta_{\pi}$  gap at approximately 0.5 meV and the strongly coupled two dimensional  $\Delta_{\sigma}$  gap at 2.25 meV. The small values of both gaps are caused by the low transition temperature of 15.5 K. With respect to this low  $T_c$ , the gaps at 0 K can be theoretically estimated as  $\Delta_{\sigma} = 2.67$  meV and  $\Delta_{\pi} = 0.86$  meV by using the formulas of Liu *et al.*<sup>17</sup> The zero bias conductance peak (ZBCP) and a decrease in the normalized differential conductance down to 0.36 are caused by proximity effects at

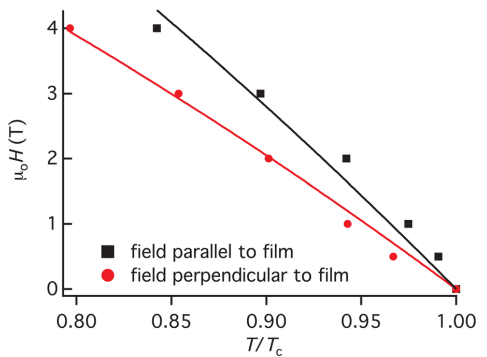


FIG. 4. (Color online) The magnetic field in dependence of the normalized temperatures. The solid line shows the fit of the upper critical field ( $H_{C2}(0)$ ) perpendicular and in plane to the a-b axis of MgB<sub>2</sub>.

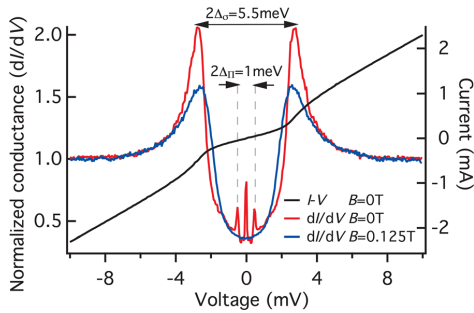


FIG. 5. (Color online)  $dI/dV$  spectra. The red curve shows the spectra at 0 T. The blue curve an applied field of 125 mT. The black curve shows the  $I$ - $V$  curve.

the ferromagnet-superconductor interface. A magnetic field of 1 T parallel to the  $a$ - $b$  plane destroys the gap in the  $\pi$  band, which was reported by Gonnelli *et al.* in point contact studies of  $\text{MgB}_2$  single crystals.<sup>18</sup> The  $\pi$ -gap vanishes at 0.125 T parallel to the film plane in our measurements. This could be caused by a small contribution of the quasiparticle current to the  $a$ - $b$  plane due to the small transition temperature. Figure 5 shows the  $dI/dV$  characteristic with an applied magnetic field of 0.125 T parallel to the surface.

#### IV. SUMMARY

In summary, we show that the magnetic properties of sputtered  $\text{MgB}_2$  films on  $\text{MgO}$  (100) substrates provide results that are comparable to  $\text{MgB}_2$  films prepared on sapphire substrates. Furthermore, we observed the density of states of  $\text{MgB}_2$  in lateral junctions. These devices are easily prepared and allow the observation of both gaps on the (001)  $\text{MgO}$  substrates. Further investigations in this direction could lead to sputtered  $\text{MgB}_2$  films that are suitable for technical applications.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We would like to acknowledge the MIWF of the NRW state government and the German Research Foundation DFG for financial support. We are very grateful to J. S. Moodera and G. Reiss for encouraging us to start this project.

- <sup>1</sup>J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
- <sup>2</sup>X. X. Xi, *Supercond. Sci. Tech.* **22**, 043001 (2009).
- <sup>3</sup>R. Richter, H. Boeve, L. Bär, J. Bangert, U. K. Klostermann, J. Wecker, and G. Reiss, *J. Magn. Magn. Mater.* **240**, 127 (2002).
- <sup>4</sup>Z. Mori, T. Doi, K. Eitoku, Y. Ishizaki, H. Kitaguchi, M. Okada, K. Saitoh, and Y. Hakuraku, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 47 (2004).
- <sup>5</sup>D. Ebke, P. Thomas, and O. Schebaum, *J. Magn.* **322**, 996 (2010).
- <sup>6</sup>J.-B. Laloë, T. H. Kim, and J. S. Moodera, *Adv. Condens. Matter Phys.* **2011**, 1 (2011).
- <sup>7</sup>M. Naito, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, R1 (2004).
- <sup>8</sup>J.-R. Ahn, S.-G. Lee, Y. Hwang, G. Y. Sung, and I.-S. Kim, *Physica C* **388**, 127 (2003).
- <sup>9</sup>R. Mičunek, A. Pecenic, P. Kúš, M. Zahoran, M. Tomášek, T. Plecenik, M. Gregor, M. Štefečka, V. Jacko, J. Gregus, B. Grančič, M. Kubinec, and M. Mahel, *Physica C* **435**, 78 (2006).
- <sup>10</sup>A. Saito, A. Kawakami, H. Shimakage, and Z. Wang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 127 (2001).
- <sup>11</sup>S.-G. Lee, J.-R. Ahn, Y. Kim, S.-H. Moon, K. W. Lee, I.-S. Kim, and Y. K. Park, *Supercond. Sci. Technol.* **16**, 1550 (2003).
- <sup>12</sup>R. Vaglio, M. G. Maglione, and R. D. Capua, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 1236 (2002).
- <sup>13</sup>A. J. M. van Erven, T. H. Kim, M. Muenzenberg, and J. S. Moodera, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 26 (2002).
- <sup>14</sup>S. D. Bu, D. M. Kim, J. H. Choi, J. Giencke, E. E. Hellstrom, D. C. Larbalestier, S. Patnaik, L. Cooley, C. B. Eom, J. Lettieri, D. G. Schlom, W. Tian, and X. Q. Pan, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 10 (2002).
- <sup>15</sup>H. Shimakage, S. Miki, K. Tsujimoto, Z. Wang, T. Ishida, and M. Tonouchi, *IEEE Trans. Appl. Superconduct.* **15**, 3269 (2005).
- <sup>16</sup>K. Vinod, R. G. Abhilash Kumar, and U. Syamaprasad, *Superconduct. Sci. Technol.* **20**, R1 (2007).
- <sup>17</sup>A. Liu, I. Mazin, and J. Kortus, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 87005 (2001).
- <sup>18</sup>R. Gonnelli, D. Daghero, A. Calzolari, G. Umharino, V. Dellarocca, V. Stepanov, J. Jun, S. Kazakov, and J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **69**, 100504 (2004).

