

**Elektronischer Transport  
in dünnen Pd-Schichten  
auf  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik der  
Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. (Rep. Moldova) Alexander Cosceev  
aus Gremeacinsk, Russland

Tag der mündlichen Prüfung 28. Juli 2006

Referent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen  
Korreferent: Prof. Dr. E. Dormann



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Elektronischer Transport in metallischen Systemen</b>	<b>7</b>
2.1	Klassische elektronische Leitfähigkeit . . . . .	7
2.2	Charakteristische Längen . . . . .	7
2.3	Quantenkorrekturen . . . . .	8
2.3.1	Schwache (Anti-)Lokalisierung . . . . .	8
2.3.2	Elektron-Elektron-Wechselwirkung . . . . .	10
2.4	Grundlegendes zur Supraleitung . . . . .	11
2.4.1	Ginzburg-Landau-Theorie . . . . .	11
2.4.2	BCS-Theorie . . . . .	12
2.4.3	Einfluss eines Magnetfelds . . . . .	13
2.4.4	Einfluss von Unordnung auf die Supraleitung . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Materialeigenschaften</b>	<b>17</b>
3.1	$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ . . . . .	17
3.2	Palladium . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Probenherstellung</b>	<b>25</b>
4.1	Modelle zum Wachstum . . . . .	25
4.1.1	Epitaxie . . . . .	25
4.1.2	Wachstumsmodelle . . . . .	25
4.2	Herstellung der Pd/ $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Schichten . . . . .	26
<b>5</b>	<b>Charakterisierung der Proben</b>	<b>29</b>
5.1	Magnetische Eigenschaften von $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ . . . . .	29
5.2	Röntgenbeugung von $\text{EuSrS}$ -Schichten auf Si(111) . . . . .	34
5.3	Röntgenbeugung von Pd/SrS-Schichten auf Si(111) . . . . .	37
5.4	Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . . .	39
5.5	Rastertunnelmikroskopie (STM) . . . . .	39
5.6	Photoemission . . . . .	43

5.6.1	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) . . . . .	45
5.6.2	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) . . . . .	47
5.7	Auger-Tiefenprofilanalyse . . . . .	50
<b>6</b>	<b>Elektrischer Widerstand von Pd-Schichten auf Si(111)</b>	<b>53</b>
<b>7</b>	<b>Elektrischer Widerstand von Pd-Schichten auf <math>\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}</math></b>	<b>57</b>
7.1	Schichtdickenabhängigkeit . . . . .	57
7.2	Elektrischer Widerstand von 7 nm Pd-Schichten auf $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ . . . . .	58
7.3	Supraleitung in Pd-Schichten auf $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ . . . . .	61
7.3.1	Einfluss struktureller Unordnung . . . . .	68
7.4	Magnetowiderstand . . . . .	70
7.5	Hall-Effekt . . . . .	71
7.6	Feldeffekt . . . . .	74
7.6.1	Theorie des elektrischen Feldeffekts . . . . .	74
7.6.2	Feldeffekt von Pd auf $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{S}$ . . . . .	76
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>81</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>83</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Das Interesse an den physikalischen Eigenschaften dünner Schichten und Schichtsysteme förderte die rasante Entwicklung der Dünnschichtphysik und ihrer Teilgebiete in den vergangenen Jahrzehnten. So sind im Laufe der Jahre eine Reihe neuer experimenteller Methoden entwickelt worden, welche sowohl die Herstellung von Schichtsystemen mit vorgegebener struktureller Qualität und Schichtenfolge als auch deren nahezu vollständige Charakterisierung hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften erlauben. Die Möglichkeit, Schichten aus verschiedenen Materialien zu kombinieren, führt zu Systemen mit neuen physikalischen Eigenschaften. Beispiele hierfür sind z.B. Halbleiter-Heterostrukturen, magnetische Vielfachschichten mit einem Riesenmagnetowiderstand (GMR), oder auch Schichtsysteme aus einem Supraleiter und einem Normalleiter. Letztere erlauben die Untersuchung des supraleitenden Proximity-Effekts, d.h. die gegenseitige Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften von Supraleiter und Normalleiter über die Grenzfläche hinweg.

Generell spielt die Grenzfläche in metallischen Schichtsystemen eine wichtige Rolle, z.B. hinsichtlich der Frage der Transmission oder Reflexion von Elektronen bei Anlegen eines elektrischen Feldes. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Schichtdicke im Bereich der mittleren freien Weglänge der Elektronen liegt. Dieser Fall liegt z.B. in ferromagnetischen Vielfachschichten mit GMR-Effekt vor. Man kann sich nun grundsätzlich fragen, inwieweit die Streuung von Elektronen eines Metalls an der Grenzfläche zu einem magnetischen Isolator die elektronischen Eigenschaften des Metalls ändert. Dies sollte sich unter anderem in den elektronischen Transporteigenschaften eines Metallfilms in Kontakt zu einem magnetischen Isolator widerspiegeln. Diese Frage war Gegenstand dieser Arbeit.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den elektronischen Transporteigenschaften von dünnen Palladium-Schichten in Kontakt mit  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ . Pd ist besonders interessant, da es durch seine hohe elektronische Zustandsdichte an der Fermikante, die sich in einer hohen Pauli-Suszeptibilität widerspiegelt, eine Tendenz zur ferromagnetischen Ordnung zeigt. Die in Pd vorhandenen starken Spin-Fluktuationen werden als Grund

dafür angesehen, weshalb in Pd bisher keine Supraleitung beobachtet wurde. Letztere tritt jedoch in Pd-H Systemen auf, wobei Palladium die höchste Absorptionsfähigkeit aller Elemente für Wasserstoff besitzt.

EuS ist ein ferromagnetischer Halbleiter (NaCl Struktur) mit einer großen Energielücke von 1.7 eV und einer Curietemperatur  $T_C = 16.5$  K. Durch Verdünnung mit Sr bildet sich  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ , dessen magnetische Eigenschaften durch Änderung der Eu-Konzentration variiert werden können ohne Änderung der Struktur. Das Phasendiagramm  $T_C(x)$  zeigt paramagnetische und ferromagnetische Phasen sowie Spinglas-Ordnung im Temperaturbereich  $T < 16$  K. Deshalb eignet sich  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  besonders, um die Auswirkung einer Änderung der magnetischen Ordnung auf ein Metall im Kontakt zu untersuchen.

In der vorliegenden Arbeit wurden dünne Pd-Schichten auf  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  mit verschiedenen Pd-Schichtdicken hergestellt, charakterisiert und der elektronische Transport in Abhängigkeit der Temperatur und magnetischen sowie elektrischen Feldern untersucht. Im ersten Teil der Arbeit werden die Grundlagen des elektrischen Transports, besonders der Einfluss von Quanteninterferenzeffekten wie schwache (Anti-)Lokalisierung und Elektron-Elektron-Wechselwirkung, vorgestellt.

Ein wesentlicher Teil der experimentellen Arbeit betrifft die Charakterisierung der Proben durch eine Vielzahl von sowohl qualitativen als auch quantitativen Methoden (AES, AFM, STM, UPS, XPS) aus dem Gebiet der Oberflächenanalytik, die im zweiten Teil beschrieben wird. Die magnetischen Eigenschaften der  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Schichten erfolgte mittels Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen.

Der dritte Teil befasst sich mit der Untersuchung des elektronischen Transports in den Pd-Schichten durch Messungen des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld in  $^4\text{He}$ - und  $^3\text{He}$ -Kryostaten. Ein zentrales Ergebnis dieser Arbeit ist das Auftreten von Supraleitung unterhalb 0.9 K für 7 nm dünne Pd-Schichten auf SrS. Hierzu wurde die Modulation der Ladungsträgerdichte eines supraleitenden Pd-Kanals durch Anlegen eines elektrischen Feldes (Feld-Effekt) und die Auswirkung auf die Supraleitung untersucht.

Das letzte Kapitel fasst die Ergebnisse zusammen.

# Kapitel 2

## Elektronischer Transport in metallischen Systemen

### 2.1 Klassische elektronische Leitfähigkeit

Die Bewegung eines Elektrons in einem Festkörper kann mit der Boltzmann-Gleichung beschrieben werden. Im Fall eines isotropen metallischen Systems erhält man die Drude-Leitfähigkeit

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.1)$$

Hier ist  $n$  die Elektronendichte,  $e$  die Elementarladung und  $m$  die effektive Masse. Die Streuzzeit  $\tau$  ist ein Maß für die Zeit zwischen zwei Streuprozessen eines Elektrons. Die mittlere freie Weglänge kann mit der Fermi-Geschwindigkeit  $v_F$  angegeben werden:

$$\ell = v_F \cdot \tau, \quad v_F = \sqrt{(2E_F/m)} \quad (2.2)$$

Im allgemeinen Fall makroskopischer Proben ist  $\ell$  sehr viel kleiner als die Probenabmessungen Länge  $L$ , Breite  $w$  und Dicke  $d$ . Bei tiefen Temperaturen wird im allgemeinen  $\tau$  dominiert durch die elastische Streuung an nichtmagnetischen Störstellen:  $\tau = \tau_{el}$ . Die Streuung an Phononen, Magnonen etc. führt mit steigender Temperatur zu einer Zunahme der inelastischen Streuung.

### 2.2 Charakteristische Längen

Aufgrund des Einflusses der Dimensionalität eines Systems auf viele physikalische Eigenschaften ist eine Betrachtung anhand von Längenskalen sinnvoll. Im folgenden wird eine quaderförmige Probengeometrie zugrunde gelegt, für deren Länge  $L$ , Breite  $w$  und Dicke  $d$  die Beziehung  $d < w < L$  gilt, vgl. Abbildung 2.1.

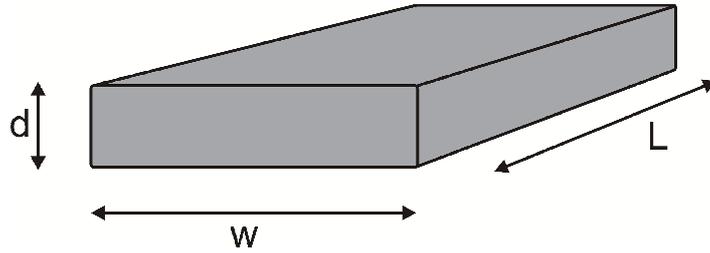


Abb. 2.1: Quaderförmige Probe der Dicke  $d$ , Breite  $w$  und Länge  $L$ .

Ist die  $\ell_{el} \ll d, w, L$ , so ist der Transport diffusiv. Die Diffusionskonstante ist gegeben durch

$$D = \frac{1}{n_d} v_F \cdot \ell_{el} \quad (2.3)$$

dabei ist  $n_d$  die Dimensionalität.

Unter der Phasenkohärenzlänge  $L_\varphi$  versteht man die Länge, auf der die Phasendifferenz der Elektronenwellenfunktion auf zwei verschiedenen Streupfaden auf  $\Delta\varphi = 2\pi$  angestiegen ist. Die Phasenkohärenzlänge  $L_\varphi$  bei tiefen Temperaturen übersteigt die elastische freie Weglänge  $\ell_{el}$  und erreicht bei Temperaturen unter 1 K Werte im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Ein mesoskopisches System definiert sich dadurch, dass die Systemgröße vergleichbar mit der Phasenkohärenzlänge  $L_\varphi$  oder kleiner ist. Für eine dünne Schicht bei tiefen Temperaturen gilt in der Regel  $d < L_\varphi < w, L$ , und das Kohärenzvolumen hat zweidimensionalen Charakter.

## 2.3 Quantenkorrekturen

### 2.3.1 Schwache (Anti-)Lokalisierung

Bei tiefen Temperaturen kommt es für schwach ungeordnete Systeme mit  $k_F \ell \gg 1$  zu einem Interferenzeffekt von Paaren zeitumgekehrter Elektronenpfade, der zu einer Veränderung des Widerstand führen kann, der sogenannten *schwachen Lokalisierung*.

Betrachtet man eine Klasse von Elektronenpfaden (vgl. Abb 2.2) in einem metallischen System, die sich selbst kreuzen, von einem Punkt  $r$  aus nach mehreren elastischen Streuprozessen zu diesem zurückkehren ( $\tau_{el} \ll \tau_\varphi$ , dabei  $\tau_\varphi$  ist die Phasenkohärenzzeit). Dann muss man jeweils die komplexen Amplituden  $A_1$  und  $A_2$  der Elektronenwellenfunktionen der beiden zeitumgekehrten Pfade in Sinne der Quantenmechanik addieren.

$$|A_1 + A_2|^2 = |A_1|^2 + |A_2|^2 + A_1^* A_2 + A_1 A_2^* \quad (2.4)$$

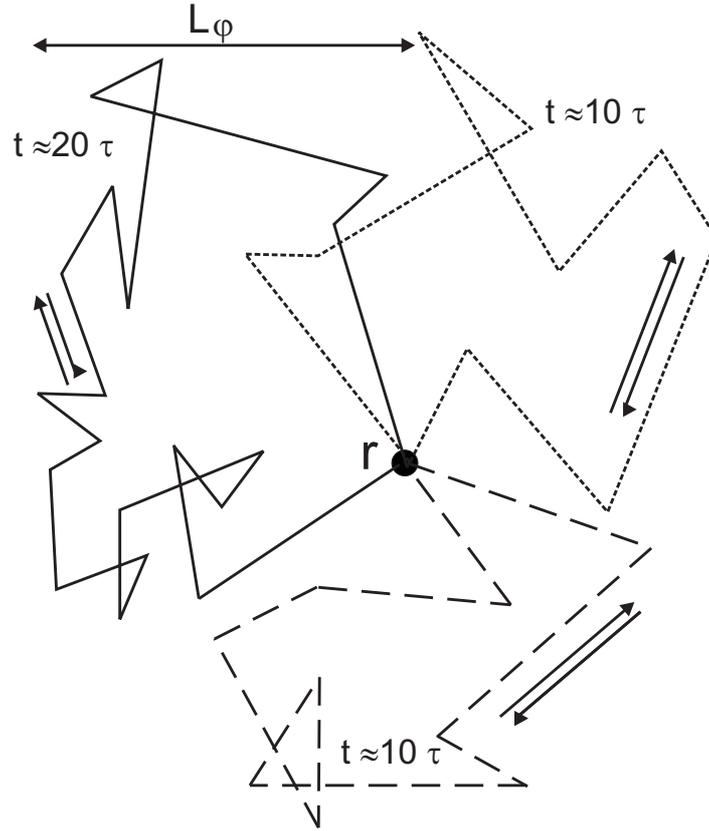


Abb. 2.2: Beispiel möglicher Pfade für Elektronen, die nach mehreren elastischen Streuprozessen an den Ausgangspunkt  $r$  zurückkehren.

Damit ergibt sich im Vergleich zum klassischen Fall eine erhöhte Rückstreuwahrscheinlichkeit zum Punkt  $r$ .

Unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Streuung ( $\tau_{SO}^{-1} = 0$ ) für drei Dimensionen ( $n_d = 3$ ) ( $\tau_{el} \ll \tau_\varphi$ ) ergibt sich:

$$\frac{R(T) - R(T_0)}{R^2} = \frac{\Delta R}{R^2}(T) = const + \frac{e^2}{\hbar} L_\varphi, \quad L_\varphi = \sqrt{D\tau_\varphi} \quad (2.5)$$

Für  $n_d = 2$  ( $L_\varphi > d$ ,  $\tau_{el} \ll \tau_\varphi$ ):

$$\frac{\Delta R_\square}{R_\square^2}(T) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \ln \frac{\tau_\varphi}{\tau} \quad (2.6)$$

Dabei ist  $R_\square = \frac{\rho}{d} = R \frac{w}{L}$  (Quadratwiderstand),  $\rho = R \cdot \frac{w \cdot d}{L}$  (spezifischer Widerstand). Ein äußeres Magnetfeld führt zur Brechung der Zeitumkehr-Invarianz und damit zur Reduktion des Interferenzeffekts, d.h. der Widerstand nimmt mit steigendem Magnetfeld ab.

Die Annahme einer temperaturabhängigen Phasenkohärenzzeit  $\tau_\varphi \sim T^{-p}$  führt zur logarithmischen Abnahme des Widerstands mit fallender Temperatur.

$$\frac{\Delta R_\square}{R_\square^2}(T) = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} p \ln \frac{T}{T_0} \quad (2.7)$$

In Metallen mit hoher Ordnungszahl (z.B. Pt, Pd, Au), in denen die Spin-Bahn-Streuung stark ist, kommt es für Temperaturen bei denen  $\tau_{SO} \ll \tau_\varphi$  ist, zu *schwacher Antilokalisierung*. Die Drehung der Spinwellenfunktion erfolgt für zeitumgekehrte Wege in entgegengesetzter Richtung, so dass für geschlossene Pfade der Länge  $L < L_\varphi$  destruktive Interferenz entsteht. Die Rückkehrwahrscheinlichkeit der Elektronen ist damit kleiner als im klassischen Fall, und es kommt zu einem erhöhten Leitwert, bzw. erniedrigten Widerstand.

Für  $n_d = 2$  ( $\tau_{el} \ll \tau_{SO} \ll \tau_\varphi$ ) gilt:

$$\frac{\Delta R_\square}{R_\square^2}(T) \sim \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (2.8)$$

### 2.3.2 Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Die strukturelle Unordnung in Metallen führt zu einer Reduktion der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante. Bergmann [1] interpretiert diesen Effekt anschaulich, indem er ihn auf die Interferenz gegenseitig wechselwirkender Elektronen zurückführt - im Gegensatz zur schwachen Lokalisierung, die auf der Interferenz jedes einzelnen Elektrons auf zeitumgekehrten Pfaden beruht. Aus der modifizierten Zustandsdichte der Elektronen resultiert eine Änderung  $\Delta R$  des Widerstands, deren Temperaturabhängigkeit in  $n_d = 3$  ist  $\Delta R \sim \sqrt{T}$ . Für die Wechselwirkung ist die thermische Diffusionslänge  $L_T = \sqrt{\hbar D / k_B T}$  die entscheidende Größe, die die effektive Dimensionalität der Probe bestimmt.

In  $n_d = 3$  gilt für die Temperaturabhängigkeit:

$$\frac{\Delta R}{R^2}(T) \sim -\sqrt{T} \quad (2.9)$$

Für den Magnetowiderstand gilt:

$$\frac{\Delta R}{R^2}(B) \sim \begin{cases} B^2 & \text{für } g\mu_B B/k_B T \ll 1 \\ \sqrt{B} & \text{für } g\mu_B B/k_B T \gg 1 \end{cases} \quad (2.10)$$

In  $n_d = 2$  ( $d < L_T < w, L$ ) gilt:

$$\frac{\Delta R_{\square}}{R_{\square}^2} = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left(1 - \frac{3}{4}F_{\sigma}\right) \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (2.11)$$

Der Faktor  $F_{\sigma}$  trägt der elektronischen Abschirmung der Elektronen durch die Coulomb-Wechselwirkung Rechnung und liegt zwischen 0 (keine Abschirmung) und 1. Im Gegensatz zur schwachen (Anti-)Lokalisierung leitet die Elektron-Elektron-Wechselwirkung eine andere Abhängigkeit des Magnetowiderstands  $R(B)$ . Bei kleinen Magnetfeldern ( $B < 1$  T für Palladium) kann mit dem Magnetowiderstand die *schwache (Anti-) Lokalisierung* beobachtet werden. Im Bereich hoher Felder ist dieser Effekt gegenüber der Elektron-Elektron-Wechselwirkung klein, und es kann über die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes der Beitrag der Elektron-Elektron-Wechselwirkung bestimmt werden.

Für den Magnetowiderstand in  $n_d = 2$  gilt:

$$\frac{\Delta R_{\square}}{R_{\square}^2}(B) \sim \begin{cases} B^2 & \text{für } (g\mu_B B/k_B T) \ll 1 \\ \ln(B/B_0) & \text{für } (g\mu_B B/k_B T) \gg 1 \end{cases} \quad (2.12)$$

In Bezug auf die Elektron-Elektron-Wechselwirkung befindet man sich in  $n_d = 2$  Bereich, solange  $d < L_T = \sqrt{\frac{D\hbar}{k_B T}}$  erfüllt ist.

## 2.4 Grundlegendes zur Supraleitung

### 2.4.1 Ginzburg-Landau-Theorie

In dieser Theorie [2] wird der supraleitende Übergang als Phasenübergang 2. Ordnung aufgefasst und die freie Enthalpie nach Potenzen des Ordnungsparameters entwickelt, d.h. sie ist genau genommen nur in der unmittelbaren Umgebung von  $T_c$  gültig, wo der Ordnungsparameter klein ist. Der supraleitende Zustand wird dabei als kohärente Überlagerung der Wellenfunktionen aller supraleitenden Ladungsträger angenommen.

Dieser kann quantenmechanisch durch eine komplexe, makroskopische Wellenfunktion der Form

$$\Psi = \Psi_0 e^{i\varphi} \quad (2.13)$$

beschrieben werden.  $|\Psi_0|^2 = n_S$  ist dabei die Dichte der supraleitenden Ladungsträger. Die Existenz einer makroskopischen Phase  $\varphi$  führt zu Effekten wie der Flussquantisierung oder auch dem Josephson-Effekt. Die Tatsache, dass alle Ladungsträger durch eine einzige Wellenfunktion beschrieben werden können, stellt den dissipationsfreien Stromfluss sicher. Eine wichtige charakteristische Größe in der Ginzburg-Landau-Theorie ist die sogenannte Kohärenzlänge. Sie gibt an, auf welcher Längenskala es zu einer Änderung von  $n_S$  kommen kann. Im Gültigkeitsbereich nahe  $T_c$  gilt:

$$\xi_{GL}(T) = \frac{\xi_{GL}(0)}{\sqrt{1 - \frac{T}{T_C}}} \quad (2.14)$$

### 2.4.2 BCS-Theorie

Während in der Ginzburg-Landau-Theorie keine Aussagen über die mikroskopische Ursache des supraleitenden Zustands gemacht werden, konnte diese Frage im Rahmen der nach ihren Entdeckern J. Bardeen, L. Cooper und J. Schrieffer benannten BCS-Theorie beantwortet werden [3]. Voraussetzung ist hier eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronen. In konventionellen Supraleitern ist dies beispielsweise eine Kopplung über Gitterschwingungen. Die Wechselwirkung führt dazu, dass es zur Ausbildung sogenannter Cooper-Paare, bestehend aus zwei Elektronen mit entgegengesetztem Impuls und Spin, kommen kann. Diese Paare besitzen einen ganzzahligen Gesamtspin Null, d. h. sie sind Bosonen und können daher in einen gemeinsamen BCS-Grundzustand kondensieren. Dieser kann dann durch bereits im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie postulierte Wellenfunktion beschrieben werden. Die mittlere Ausdehnung eines Cooper-Paars  $\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{2\pi k_B T_c}$  wird als BCS-Kohärenzlänge bezeichnet. Bezüglich des BCS-Grundzustands werden ungepaarte Elektronen als Anregungen aufgefasst. Sie werden als Quasiteilchen bezeichnet. Für diese Anregungen muss eine Energielücke  $\Delta_0$  überwunden werden, zum Aufbrechen eines Cooper-Paares also  $2\Delta_0$ . Es zeigt sich, dass die Dichte der Cooper-Paare proportional zu  $\Delta_0^2$  ist. Somit ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen  $\xi_0$  und dem Betrag des Ordnungsparameters  $\Psi$  aus der Ginzburg-Landau-Theorie,

$$\Delta_0 \propto |\Psi| \quad (2.15)$$

so dass diese Größe daher häufig synonym verwendet werden.

Im Fall  $\ell_{el} \ll \xi_{GL}$  betrachtet man den so genannten "dirty limit", wobei  $\xi_{GL} \approx 0.8\sqrt{\xi_0 \ell}$  ist. [4]

### 2.4.3 Einfluss eines Magnetfelds

Wird ein Supraleiter in ein externes Magnetfeld gebracht, so kann dies nur geringfügig bis zu einer Längenskala, der sogenannten Eindringtiefe  $\lambda$ , in den Supraleiter eindringen. Im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie wird zwischen Typ I- und Typ II-Supraleitern unterschieden. Erstere verdrängen bis zu einem kritischen Wert  $B_c$  den Fluss vollständig aus ihrem Inneren (Meißner-Phase). Wird dieses Feld überschritten, bricht die Supraleitung schlagartig zusammen. Anders verhalten sich die Typ II-Supraleiter. Auch sie zeigen bis zu einem kritischen Feld  $B_{c1}$  eine Meißner-Phase. Mit weiterer Erhöhung des Magnetfelds können nun jedoch sukzessive Flussquanten eindringen. Diese besitzen einen normalleitenden Kern (Vortex). Die Supraleitung verschwindet hier erst bei einem deutlich höheren Feld  $B_{c2}$ , wenn der Abstand der normalleitenden Kerne etwa  $\xi_{GL}$  ist. Ob es sich um einen Typ I- oder Typ II-Supraleiter handelt, hängt vom Verhältnis aus London'scher Eindringtiefe und Kohärenzlänge, dem sogenannten Ginzburg-Landau-Parameter, ab.

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi_{GL}} \quad (2.16)$$

Dieser ist im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie unabhängig von der Temperatur. Für Materialien mit  $\kappa > \frac{1}{2}$  wird Typ II-Supraleitung bevorzugt [5]. Gemäß der Ginzburg-Landau-Theorie ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Kohärenzlänge und dem oberen kritischen Feld  $B_{c2}$  zu

$$B_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{GL}^2(T)} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{GL}(0)} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (2.17)$$

wobei die Definition für das elementare Flussquant

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} \quad (2.18)$$

verwendet wurde. Das obere kritische Feld  $B_{c2}$  verläuft in der Nähe von  $T_c$  linear mit  $T$ . Da die Ginzburg-Landau-Theorie jedoch lediglich in der Nähe des supraleitenden Übergangs exakte Ergebnisse liefert, kommt es bei tieferen Temperaturen zu Abweichungen. Außerdem sind in dünnen Filmen die kritischen Felder für die parallele und senkrechte Orientierung stark unterschiedlich. Eine genauere Berechnung auf Basis einer mikroskopischen Theorie von Tinkham liefert für das parallele kritische Feld für  $d < \xi_{GL}$  [6]

$$B_{c2\parallel} = \frac{\sqrt{12}\Phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}(0)d} \sqrt{\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)} \quad (2.19)$$

Für senkrechte Orientierung beobachtet man das lineare Verhalten:

$$B_{c_2\perp} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}^2(0)}\left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (2.20)$$

#### 2.4.4 Einfluss von Unordnung auf die Supraleitung

Strukturelle Unordnung im Kristallgitter kann ebenfalls einen Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften des Festkörpers haben. Intuitiv betrachtet würde man einen großen Einfluss (d.h. Reduktion) auf die Sprungtemperatur erwarten, wenn die Streulänge  $\ell$  der normalleitenden Ladungsträger kleiner wird als die supraleitende Kohärenzlänge  $\xi$ . Das Theorem von P. Anderson [7] besagt allerdings, dass Streuprozesse, die die Zeitumkehr-Invarianz nicht aufheben, keine paarbrechende Wirkung auf die Cooper-Paare besitzen, so dass die supraleitende Sprungtemperatur nicht abnimmt. Eine Störstelle (Verunreinigungsatom) im Kristallgitter eines Festkörpers besitzt folgenden Störstellen-Hamiltonian am Ort  $R$  mit Coulomb-Potential  $V$  und Austauschenergie  $J$  bei Anwesenheit eines Störstellen-Spins  $S$  (die Summation erfolgt über alle Leitungselektronen).

$$H_{Str} = \sum V(R - r_i) + J(R - r_i)\sigma_i \cdot S \quad (2.21)$$

Dabei bezeichnet der erste Term die Coulomb-Störstelle am Ort  $R$ , während der zweite Term die Austauschwechselwirkung zwischen den Spins der Leitungselektronen und dem Störstellen-Spin im Falle einer magnetischen Verunreinigung berücksichtigt. Die Diskussion soll sich hier im wesentlichen auf die Substitution von anderen 3d - Elementen in das Wirtsgitter eines 3d - Metalls beschränken. Zunächst soll der Fall eines isotropen supraleitenden Ordnungsparameters betrachtet werden. Bei unmagnetischen Störstellen (nur erster Term in Gleichung 2.21) erhält man aus obigen Überlegungen aufgrund der Erhaltung der Zeitumkehr-Invarianz keine  $T_c$ -Unterdrückung. Magnetische Störstellen (beide Beiträge in Gleichung 2.21) wirken allerdings paarbrechend. Abrikosov et al. [8] haben für diesen Fall die Konzentrationsabhängigkeit der  $T_c$ -Unterdrückung berechnet zu

$$\ln\left(\frac{T_{c0}}{T}\right) = \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{2J^2S(S+1)N(E_Fz)}{2k_B T}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (2.22)$$

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass magnetische Störstellen aufgrund der Brechung der Zeitumkehr-Invarianz eine starke paarbrechende Wirkung auf die Cooper-Paare besitzen. Unmagnetische Störstellen hingegen erniedrigen die supraleitende Sprungtemperatur bei (isotroper)  $s$  - Wellensymmetrie bedeutend weniger. Im Falle von anisotropen  $s$  - und  $d$  - Wellenzuständen unterdrücken jedoch unmagnetische

Störstellen ebenfalls die Supraleitung.

Nicht betrachtet wurden hier amorphe Systeme. Dort kann es durch starke Änderungen der Elektron - Phonon - Kopplung, des Phononenspektrums und der Zustandsdichte  $N(E_F)$  gegebenenfalls zu einer Änderung von  $T_c$  kommen. Außerdem sind amorphe Supraleiter bekannt, die im kristallinen Fall keine Supraleitung zeigen [4].



# Kapitel 3

## Materialeigenschaften

In dieser Arbeit wurden dünne Pd - Filme auf  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  untersucht. Die physikalischen Eigenschaften beider Materialien werden im folgenden kurz vorgestellt.

### 3.1 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$

EuS gehört zu den II - VI - Halbleitern und kristallisiert in der NaCl - Struktur mit einer Gitterkonstanten von  $a = 5.968 \text{ \AA}$  [9] (vgl. Abb 3.1). Aus Bandstrukturrechnungen ist bekannt, dass EuS am  $\Gamma$  - Punkt eine direkte Bandlücke besitzt. Der Wert dieser Bandlücke ist abhängig von der Temperatur und beträgt  $E_G = 1.7 \text{ eV}$  bei Raumtemperatur.

EuS ist eine viel untersuchte Verbindung und bekannt als ein isotroper 3D - Heisenberg - Ferromagnet [8] mit einer Curietemperatur  $T_C = 16.5 \text{ K}$ . Zwischen nächsten Eu-Nachbarn beobachtet man ferromagnetische Wechselwirkung ( $J_1/k_B = 0.22 \text{ K}$ ) und zwischen übernächsten Eu-Nachbarn antiferromagnetischen Superaustausch ( $J_1/k_B = -0.11 \text{ K}$ ) [9]. Mit Ersetzung eines Teils der Eu-Atome durch Sr-Atome, erhält man die Verbindung  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  mit fast unveränderten Austauschkonstanten  $J_1$  und  $J_2$  [10]. Das magnetische Phasendiagramm von  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  zeigt einen Bereich eines verdünnten Ferromagneten ( $0.7 < x < 1$ ) und dann den Bereich eines inhomogenen Ferromagneten ( $0.7 > x > 0.51$ ). Letzterer zeigt ein Reentrance - Verhalten, d.h. zu tiefen Temperaturen hin nimmt bei fester Konzentration die Korrelationslänge wieder ab und es tritt Spingals-Verhalten auf. Bei weiterer Verdünnung folgt ein Bereich in dem sofort ein Übergang vom Paramagnet zur Spinglasordnung ( $0.51 > x > 0.13$ ) erfolgt [11]. Unterhalb dieser Perkolationsgrenze beobachtet man nur superparamagnetische Cluster (vgl. Abb 3.2).

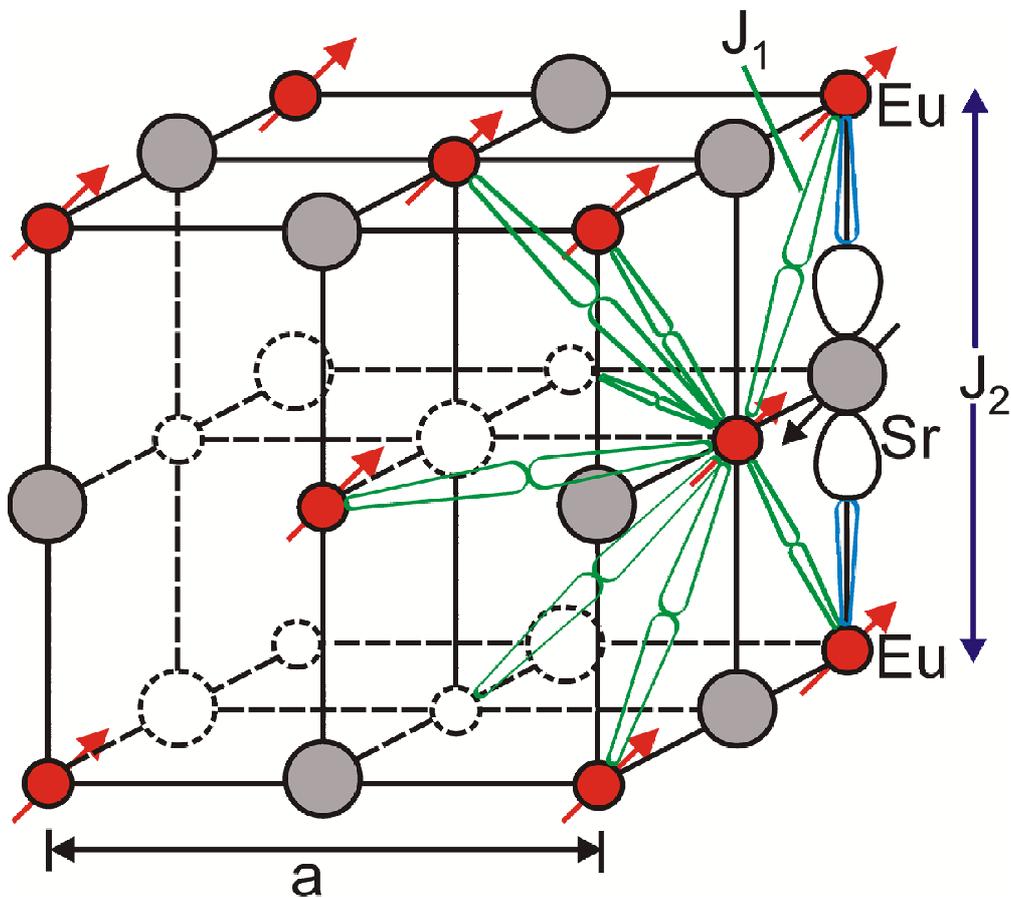


Abb. 3.1: Kristallstruktur und magnetische Struktur von  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ .

## 3.2 Palladium

Palladium (Pd) ist ein Übergangsmetall mit der Elektronen-Konfiguration  $[\text{Kr}]4d^{10}$ . Es kristallisiert in einem kubisch flächenzentrierten Kristall mit der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ . Die Gitterkonstante beträgt  $3.89 \text{ \AA}$ .

Abbildung 3.3 zeigt die 1. Brillouinzone von Palladium. Der Ausgangspunkt ist das Zentrum der Brillouinzone ( $\Gamma$ ). Die Bewegung in Richtung der (111)-Oberfläche erfolgt über den Punkt  $L$ . Entlang dieser Oberfläche bewegen sich die Elektronen entlang der  $\Gamma$  und  $M$ -Richtung, wobei der Impuls immer parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist.

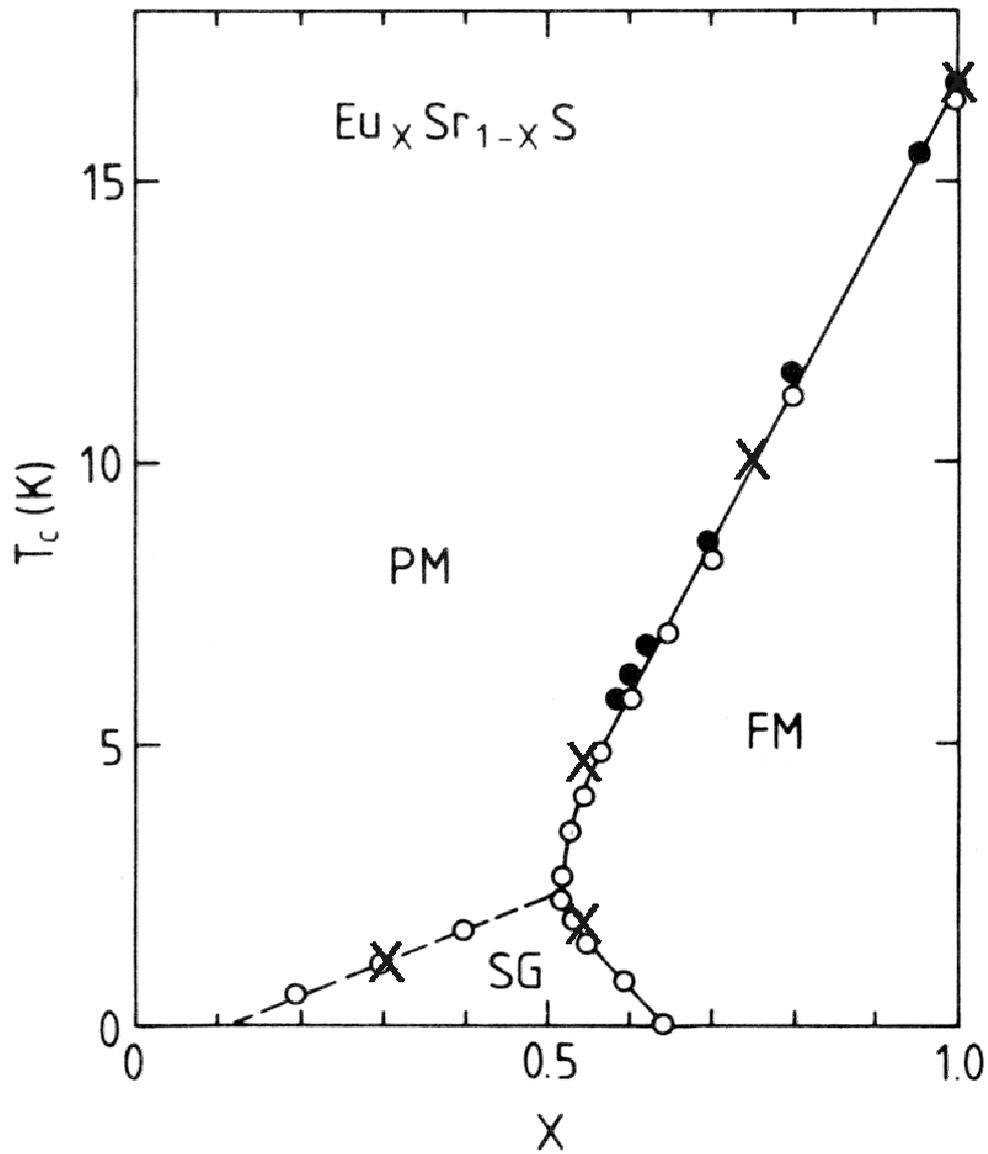


Abb. 3.2: Magnetisches Phasendiagramm für  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ . Die in dieser Arbeit hergestellten  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  - Filme sind durch Kreuze markiert. Offene Kreise nach Ref. [9]. Geschlossene Kreise aus Messungen der spezifischen Wärme nach Ref. [10]. PM = Paramagnet, FM = Ferromagnet, SG = Spinglas.

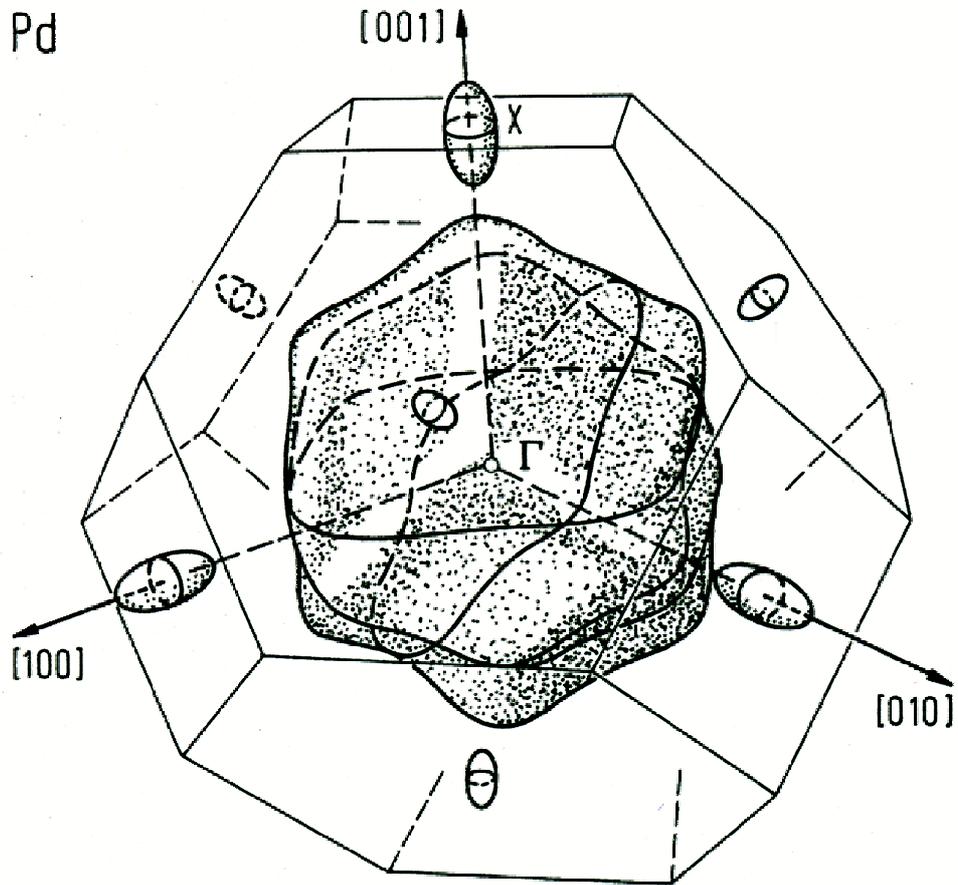


Abb. 3.3: 1. Brillouinzone von Palladium in 3D Darstellung Ref. [11].

Je näher ein Elektron dem Rand der Brillouinzone kommt, desto größer wird seine Wechselwirkung mit dem Gitter. Die energetischen Änderungen, die ein Elektron dabei erfährt, wenn es sich vom Zentrum zur Grenzfläche der Brillouinzone bewegt, wurden numerisch errechnet und als Volumenbandstruktur  $E(\vec{k})$  dargestellt. Die Bandstruktur in Abbildung 3.5 zeigt, in welchem Bereichen Elektronen vorhanden sind und in welchem Bereichen eine Lücke existiert.

Palladium zeigt ein nahezu besetztes 4d-Band mit hoher Zustandsdichte (siehe Abbildung 3.6). Die Löcheranzahl im 4d-Band und die Elektronenanzahl im s-Band sind gleich groß und etwa 0.6 pro Atom. Die fehlenden Elektronen im 4d-Band verhalten

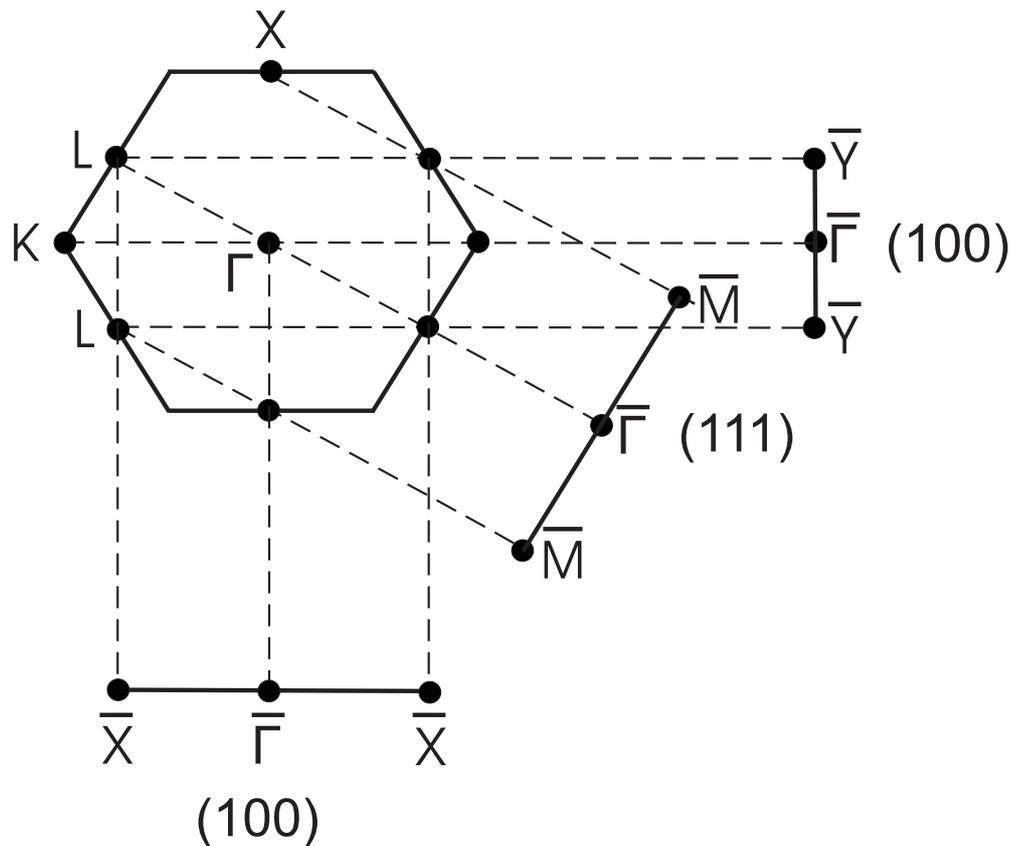


Abb. 3.4: 1. Brillouinzone von Palladium als Aufsicht auf die (100) - Ebene.

sich bezüglich des Stromtransports wie Löcher.

Bisherige experimentelle Ergebnisse zu möglicher Supraleitung in Palladium zeigen unter anderem folgende Ergebnisse:

- a.) Aufgrund der hohen 4d-Zustandsdichte an der Fermi-Energie (siehe Abbildung 3.6) zeigt Palladium eine außergewöhnlich hohe Pauli-Spinsuszeptibilität und eine starke Tendenz zu ferromagnetischer Ordnung. Schon bei geringer magnetischer Verunreinigung (z.B.  $\text{Pd}_{1-x}\text{Fe}_x$  mit  $x > 0.05$ ) wird ferromagnetische Ordnung beobachtet [13].
- b.) Die Nähe zum Ferromagnetismus erzeugt starke Spin Fluktuationen in Palladium, die vermutlich die Supraleitung unterdrücken. Zum Beispiel unterdrücken in Nb / Pd / Nb-Schichten die Spinfluktuationen in Pd die Supraleitung in Nb Stark [14].
- c.) Die Unordnung in Palladium (z.B. durch Deuterium Implantation) führt zu einer Reduktion der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante und damit zur Supraleitung [15].

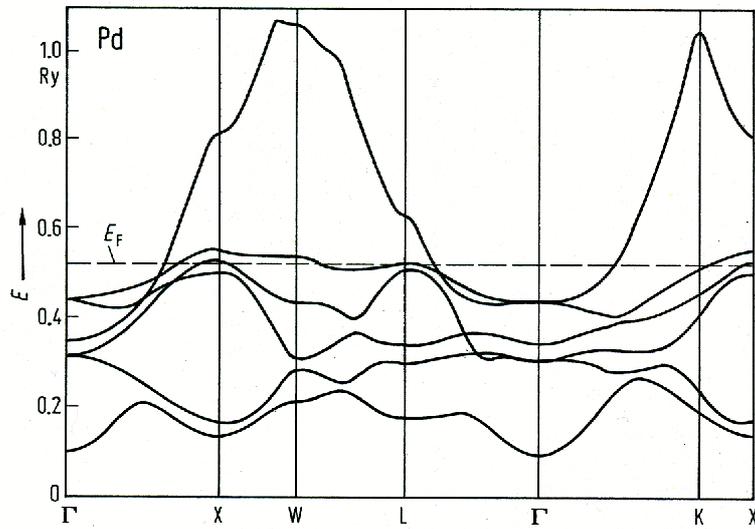


Abb. 3.5: Elektronische Bandstruktur von Palladium Ref. [11]. Symmetriepunkte  $\Gamma, X, L, K$  siehe Abb. 3.4

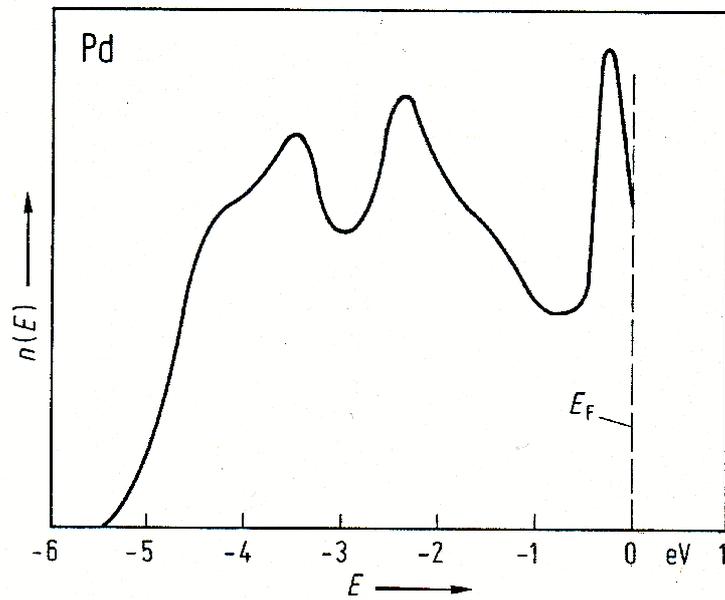


Abb. 3.6: Elektronische Zustandsdichte von d-Band Palladium Ref. [12].





# Kapitel 4

## Probenherstellung

### 4.1 Modelle zum Wachstum

#### 4.1.1 Epitaxie

Das Prinzip der Epitaxie beruht auf der Abscheidung von kristallinen Schichten auf kristallinen Substraten. Dabei unterscheidet man: Homoepitaxie (das Substratmaterial und das aufzubringende Material sind identisch) und Heteroepitaxie (die Materialien sind nicht identisch). Das Ziel der Epitaxie ist, einkristalline Filme geringer Defektdichte zu präparieren, indem der ordnende Einfluss des Substrates ausgenutzt wird. Im Gegensatz zu polykristallinen Schichten sind einkristalline Filme sehr homogen.

Die Qualität der Schichten hängt sehr stark von der Anfangsphase des Filmwachstums ab. Dabei spielen strukturelle Gegebenheiten eine große Rolle. Zu nennen sind Gitterfehlpassung und Symmetrieanpassung von Substrat und Film. Diese Faktoren werden durch die Wahl von Substrat und Depositmaterial beeinflusst. Der Substratzustand ist sehr kritisch, da das Vorhandensein von Adsorbaten oder oxidierten Fremdphasen die initiale Wachstumsphase beeinflussen kann. Deshalb werden unsere Experimente zur Epitaxie von  $\text{Pd}/\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  auf  $\text{Si}(111)$  immer unter sehr reinen Bedingungen durchgeführt.

#### 4.1.2 Wachstumsmodelle

Das Kristallwachstum wird bei der Heteroepitaxie sehr stark von der Wechselwirkung zwischen Deposit und Substrat beeinflusst. Entsprechend der Morphologie der gewachsenen Schichten unterscheidet man drei Wachstumsmodelle.

In Abbildung 4.1 sind die unterschiedlichen Wachstumsmoden in ihrer Morphologie gegenübergestellt:

1) Lagenwachstum nach *Frank – vanderMerwe*.

Die Wechselwirkung zwischen Substrat und Schichtatomen ist größer als zwischen den benachbarten Atomen derselben Schicht (Adhäsion > Kohäsion). Die jeweils folgende Schicht beginnt erst zu wachsen, wenn die vorhergehende Schicht geschlossen ist.

2) Inselwachstum nach *Volmer – Weber*.

Hier ist die Wechselwirkung zwischen benachbarten, absorbierten Atomen stärker als zwischen Substrat und Schichtatomen (Adhäsion < Kohäsion). Es bilden sich von Anfang an Inseln.

3) Mischwachstum nach *Stranski – Krastanov*.

Hierbei handelt sich um eine Mischform der beiden anderen Wachstumsformen. Die erste Lage bildet sich als geschlossene Schicht aus, wogegen die darauf folgenden Schichten als Inseln weiter wachsen.

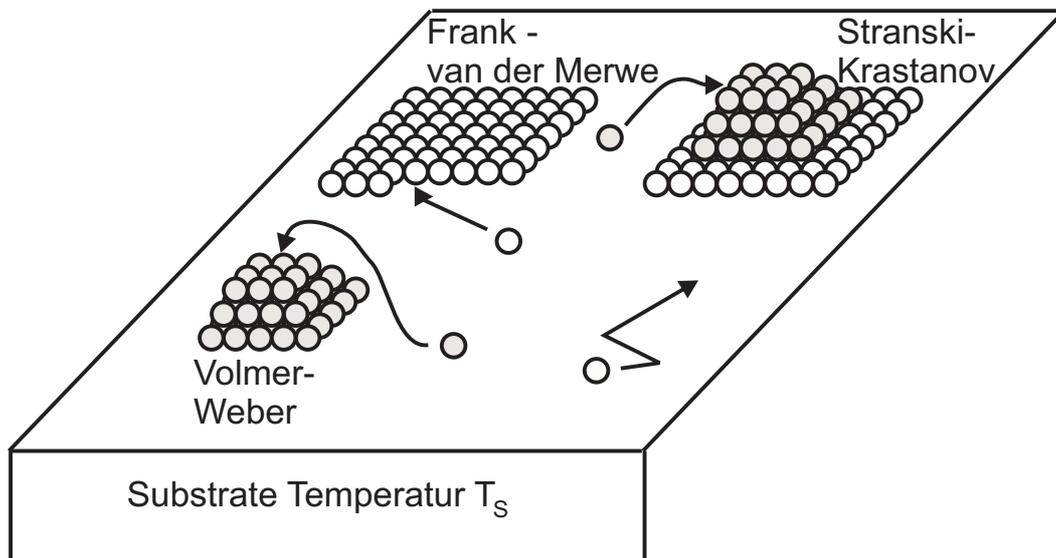


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Wachstumsmoden: Frank - van der Merwe - Wachstum (Lagenwachstum)

## 4.2 Herstellung der Pd/Eu<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>S-Schichten

Die Herstellung der Pd / Eu<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>S-Schichten auf Si(111)-Substrate erfolgte durch Elektronenstrahlverdampfen im Ultra-Hochvakuum (UHV) bei einem Restgasdruck  $p < 3 \cdot 10^{-9}$  mbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Substratheizer und ein Blendensystem entwickelt, letzteres erlaubte mehrere Proben unterschiedlicher Dicke in einem

Präparationsgang herzustellen. Als Substrat dienten p-Typ Si(111)-Wafer der Größe  $1 \times 2$  cm.

Der erste Schritt war die Vorbereitung des Substrat für den Aufdampfprozess:

1.)Entfettung.

Die Siliziumwafer werden in Isopropanol und Aceton gereinigt, um Fettreste und grobe Staubpartikel zu entfernen.

2.)Ätzung.

Das natürliche Oxid auf dem Si wurde mit einer gepufferten HF-Lösung entfernt. Dadurch entsteht eine H-thermische Si-H-Oberfläche.

3.)Ausheizen.

Die Entfernung den Si-H-Schicht geschah mittels thermischer Desorption im UHV. Hierzu wurde der Si-Wafer bis  $800^\circ\text{C}$  erhitzt. Das Si-H an der Siliziumoberfläche beginnt bei zirka  $720^\circ\text{C}$  zu desorbieren.

Auf die Si-Oberfläche wurde nun  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  aus einem durch Elektronenstoß beheizten W-Tiegel mit einer Rate von  $0.3 - 0.4 \text{ \AA/s}$  aufgedampft, wobei die Substrattemperatur  $820^\circ\text{C}$  betrug. Aus diese Art und Weise wurden bereits früher epitaktische  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}(111)$ -Schichten auf Si(111) hergestellt. Im vorliegenden Fall wurden die Schichten bei  $820^\circ\text{C}$  hergestellt. Die Schichtdicke und Aufdampftrate wurden mit einem Schwingquarz mit einer Genauigkeit von 4% und einer Auflösung von  $0.1 \text{ \AA}$  gemessen. Nach der Präparation wurde die Substrattemperatur  $T_S$  von  $820^\circ\text{C}$  kontinuierlich auf  $60^\circ\text{C}$  (innerhalb von  $t = 180$  min) abgesenkt. Palladium wurde beim Raumtemperatur durch eine Maske der Breite  $w = 1$  mm und Länge  $L = 12$  mm mit einer Rate von  $0.4 - 0.5 \text{ \AA/s}$  aufgedampft. Danach wurden durch eine zweite Maske ca. 15 nm vier dicke Kontakte aus Palladium zur Strom-Spannungsmessung aufgedampft. Die Dicke der Pd /  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Schichten wurde nach dem Aufdampfprozess mit einem Profilometer kontrolliert.

Die Kontaktierung der Proben erfolgt mit Hilfe von Leitsilber und Cu-Drähten. Anschließend erfolgte die Messung des elektrischen Widerstandes in einem  $^4\text{He}$ -Badkryostat. Dieser erlaubt Messungen im Temperaturbereich  $T = 1.5 - 300$  K in Magnetfeldern bis 5T.

Die Messungen in Tieftemperaturbereich erfolgten in einem  $^3\text{He}$ -Kryostat (Top Load System, Fa. Cryogenic). In diesem Kryostat befindet sich die Probe direkt im  $^3\text{He}$  und der elektrische Widerstand kann im Tieftemperaturbereich von 0.3 K bis 3K und in Feldern bis zu  $B = 20$  T mit einer Magnetfeldgenauigkeit von 5 mT bestimmt werden.



# Kapitel 5

## Charakterisierung der Proben

Zur Charakterisierung der Proben wurden verschiedene Methoden verwendet: Magnetisierungsmessung, Röntgenbeugung, Rasterkraftmikroskopie, Rastertunnelmikroskopie und Photoelektronenspektroskopie (UPS, XPS und AES).

### 5.1 Magnetische Eigenschaften von $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$

Zur  $M(B)$  Bestimmung der Konzentration der 50-nm dicken  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Filme wurden Magnetisierungsmessungen  $M(B)$  und ac-Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Die Magnetisierung  $M(T)$  von dünnen  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Filmen wurde mit einem SQUID-Magnetometer bestimmt. In Abbildung 5.1 wird die reziproke Suszeptibilität als Funktion der Temperatur für  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Filme mit  $x=1, 0.75$  und  $0.55$  gezeigt. Für die EuS-Schicht beobachtet man den PM-FM-Übergang bei der Curie-Temperatur  $T_C = 16.5$  K und für die verdünnten ferromagnetische  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Schichten mit  $x = 0.75$  und  $0.55$  ist  $T_C = 10$  K und  $5$  K. Diese Werte sind in guter Überstimmung mit Ergebnissen aus der spezifischen Wärme von einkristallinen Proben gemessen von Maletta [9] und Wosnitza [10].

Bei der Untersuchung einer magnetischen Probe wird nicht das magnetische Verhalten jedes einzelnen Kornes sondern die Gesamtmagnetisierung der Probe in einer bestimmten Richtung zum angelegten Magnetfeld gemessen. Die Magnetisierung unterliegt einer Hysterese (siehe Abbildung 5.2). Wichtige Kenngrößen der Hysterese sind die Remanenz und das Koerzitivfeld. Beide Größen sind von intrinsischen (z.B. Sättigungsmagnetisierung und Kristallanisotropie) als auch von extrinsischen Eigenschaften (z.B. Textur und Größenverteilung der Körner) abhängig. Die Koerzitivität, die fundamentale Eigenschaft magnetischer Materialien, erfasst die Fähigkeit einer Probe, der Ummagnetisierung in einem Gegenfeld zu widerstehen. In unserem Fall ist das Koerzitivfeld  $0.02$  T für  $50$  nm EuS auf Si(111) (siehe Abbildung 5.2).

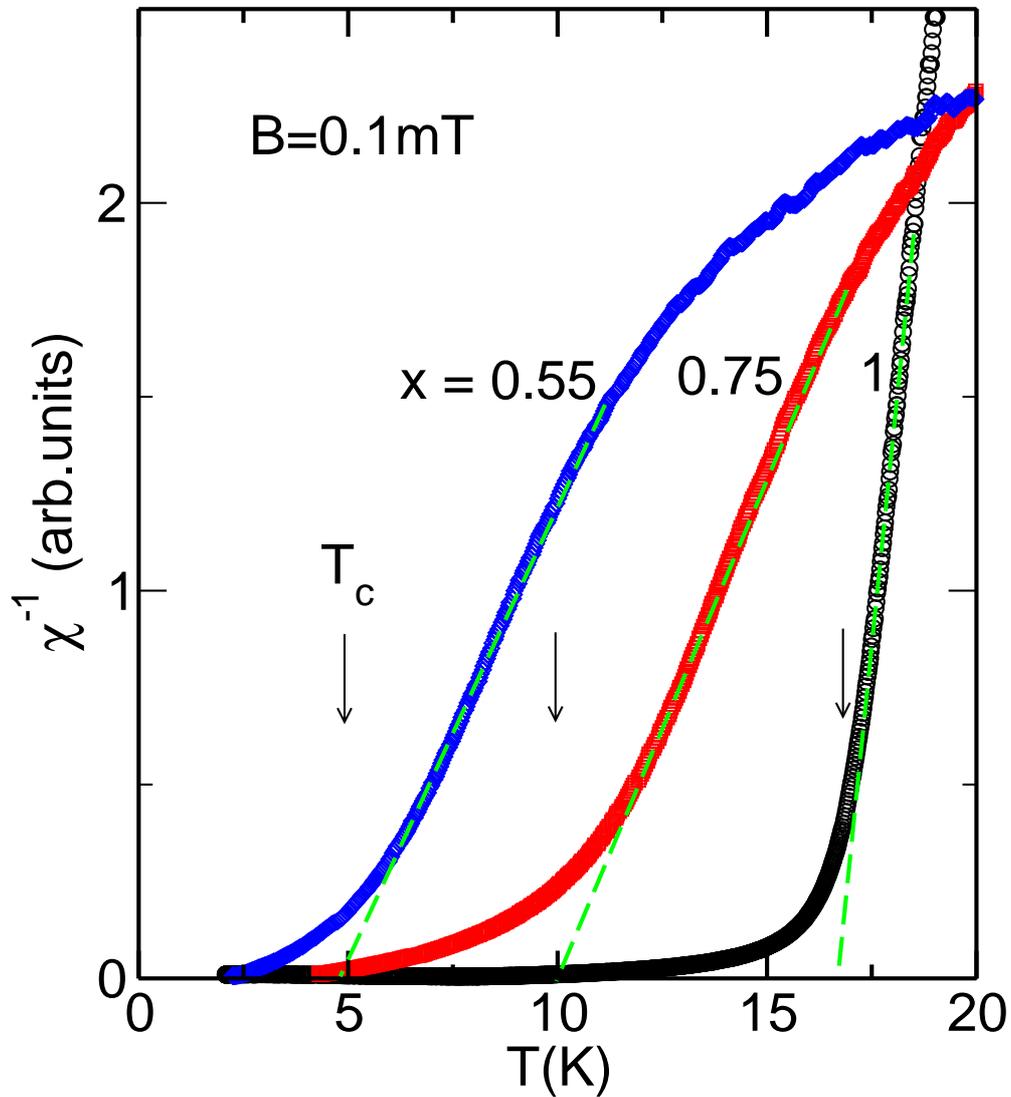


Abb. 5.1: Reziproke Suszeptibilität  $\chi^{-1} = B/M$  für  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Schichten mit  $d = 50$  nm. Die Proben wurden im Nullfeld abgekühlt und die Magnetisierung bei einem Feld von 0.1 mT mit einem SQUID-System gemessen. Gestrichelte Linien deuten die Bestimmung von  $T_C$  durch  $\chi^{-1}(T \rightarrow T_C) = 0$  an.

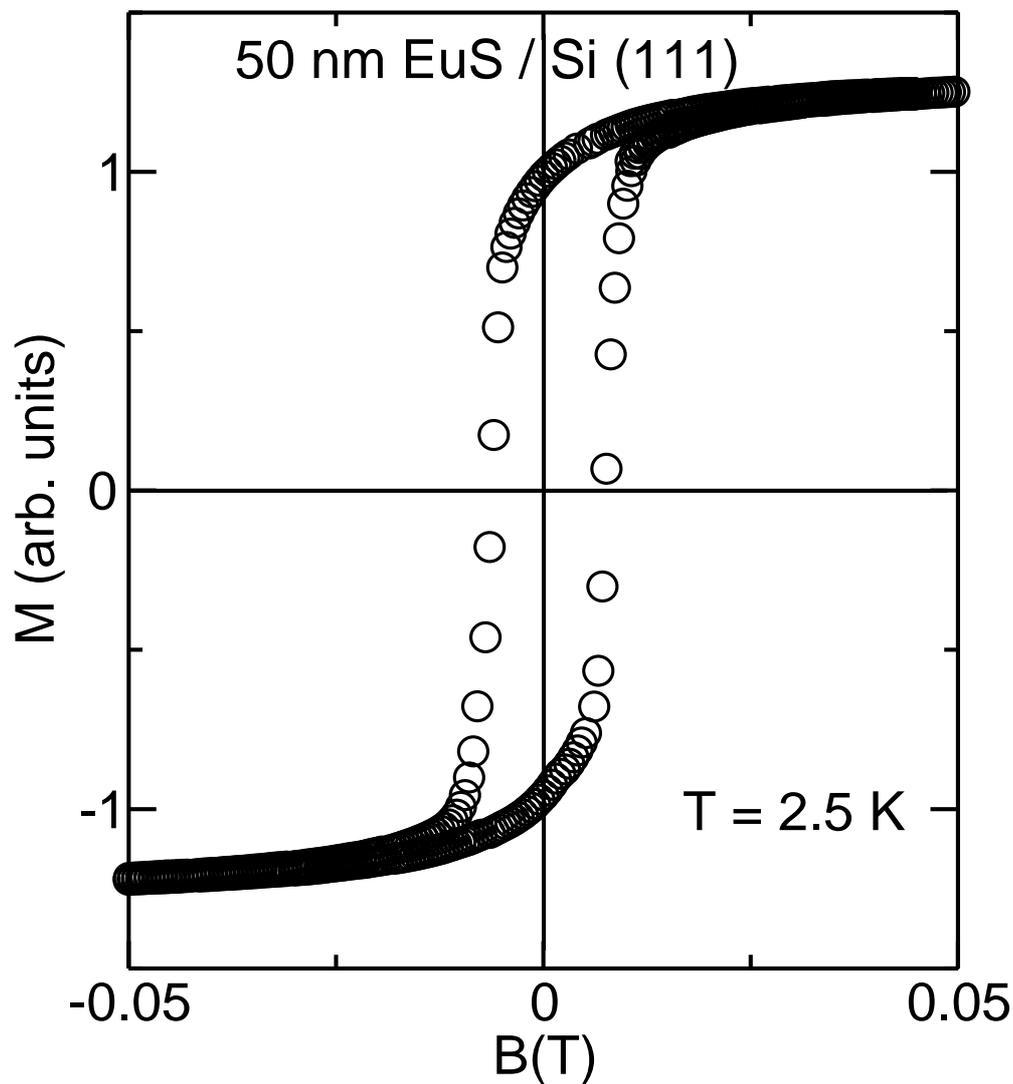


Abb. 5.2: Hystereseschleife  $M(B)$  bei der Temperatur  $T = 2.5 \text{ K}$  für 50 nm EuS auf Si(111) durch VSM-Messungen.

Für die Untersuchung der Spin-Glas-Ordnung in der Verbindung  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  wurden ac-Suszeptibilitätsmessungen für 0.3 und 0.55 gemacht. Hierzu wurde eine ac-Spulenordnung aufgebaut. Das Spulensystem besteht aus einer Primär- und zwei Sekundärspulen, welche auf einen nichtmagnetischen Spulenkörper aus Araldit gewickelt sind (siehe Abbildung 5.3). Die äußere Primärwicklung mit  $N_{Prim} = 3000$  Windungen wird von einem Wechselstrom durchflossen und erzeugt im Zentrum der Spule ein



Abb. 5.3: Spule für die Messung der ac-Suszeptibilität. Innere Spule gilt als Pick-Up-Spule, äußere Spule dient als Feld - Spule.

sehr homogenes magnetisches Wechselfeld  $\overline{B}$ . Das Wechselfeld induziert in den zwei inneren Sekundär-Wicklungen (Pick-Up-Spulen), die jeweils die gleiche Windungszahl  $N_{Sek}=1500$ , jedoch entgegengesetzten Wicklungssinn besitzen. Wechselspannung entgegen gesetzter Phase, die sich in Idealfall ohne Probe gerade aufheben. Die Probe befindet sich mit der Oberfläche parallel zur Spulenachse in einer der beiden Pick-Up-Spulen. Die zweite Pick-Up-Spule dient zur Kompensation des Untergrundsignals.

Wegen der spezifischen Spinglasdynamik wurde der imaginäre Teil  $\chi''$  der Suszeptibilität  $\chi = \chi' + i\chi''$  bei der Frequenz  $f = 10$  kHz, Amplitude der Spulenspannung 5 V, mit einem Lock-In-Verstärker gemessen (siehe Abbildung 5.4). Spingläser zeigen bei der Temperatur  $T_f$  ein charakteristisches Maximum in  $\chi''$ . Die Einfriertemperaturen  $T_f$  für die hier vorgestellte Probe sind 1.9 K für  $x = 0.3$  und 2.2 K für  $x = 0.55$ . Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Messungen an Volumenproben (siehe Kreuze in Abbildung 3.2).

Zusammenfassend zeigt sich, dass die 50 nm dicken  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Schichten hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften ein Verhalten in guter Übereinstimmung mit bekannten Ergebnissen von Volumenproben zeigen [16].

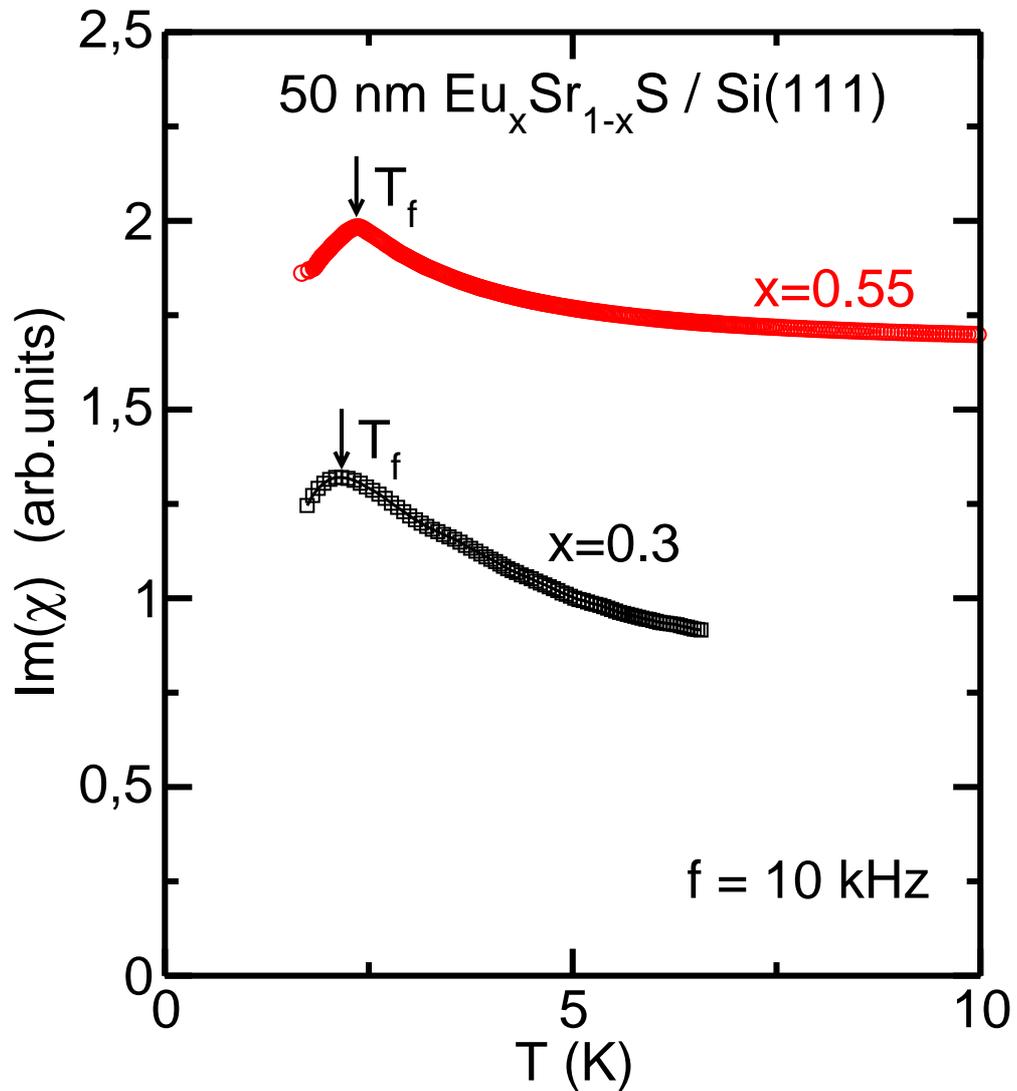


Abb. 5.4: Imaginärteil  $\chi''$  der ac - Suszeptibilität  $\chi = \chi' + i\chi''$  für  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Proben mit Konzentrationen  $x = 0.3$  und  $0.55$ . Die Pfeile deuten die charakteristischen *freezing* Temperaturen  $T_f$  an.

## 5.2 Röntgenbeugung von EuSrS-Schichten auf Si(111)

Die Röntgenstrukturuntersuchungen wurden mit einem Röntgendiffraktometer D500 der Firma Siemens durchgeführt. Das Diffraktometer ist in Bragg-Brentano-Geometrie aufgebaut, mit Kupfer- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda_{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$ ), die durch Blenden auf die Probe kollimiert wird. Als Detektor wird ein Natriumjodid-Szintillationszähler mit Graphit-Sekundärmonochromator zur Unterdrückung der  $K_\beta$ -Linie verwendet. Über Schrittmotoren können Probenhalter und Detektor zusammen und einzeln gesteuert werden.

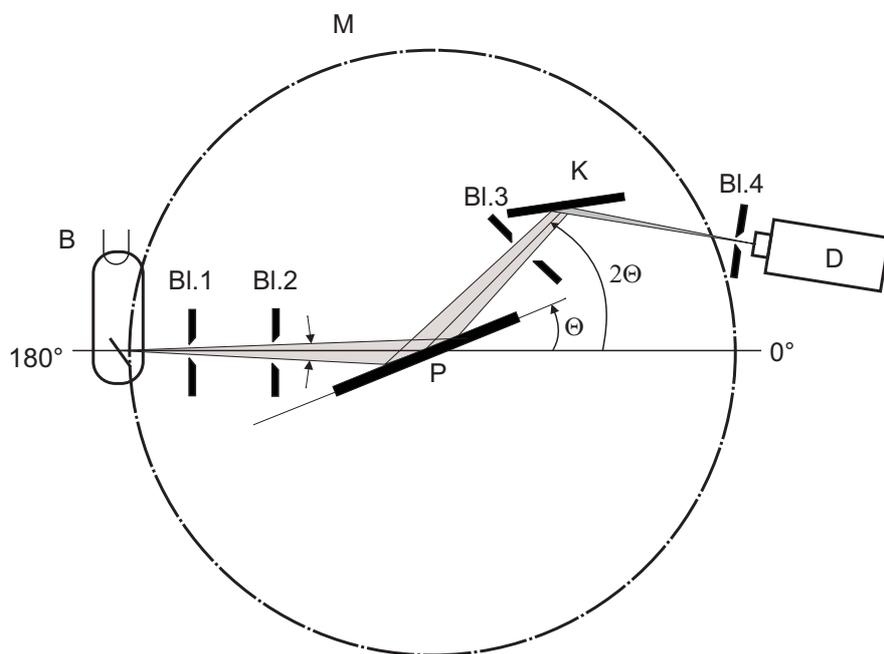


Abb. 5.5: Strahlengang im Bragg-Brentano-Diffraktometer (B-Brennfleck der Röntgenröhre; Bl.1,2,3-Aperturblenden; Bl.4-Detektorblende; D-Detektor; K-Sekundärmonochromator; P-Probe;  $\Theta$ -Glanzwinkel;  $2\Theta$ -Beugungswinkel; M-Meßkreis).

In Abbildung 5.6 ist das Röntgendiffraktogramm eines 50 nm dicken  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Filmes gezeigt. Da für  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  nur Reflexe (hkl) mit Vielfachen von (111) beobachtet werden, lässt sich auf epitaktisches Wachstum entlang (111) schließen. Aus der Lage der Bragg-Reflexe (Abb.5.5) können mit Hilfe der Bragg-Gleichung  $n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \Theta$  die (111) Netzebenenabstände  $d_{(111)}$  für  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  bestimmt werden:

Im kubischen Kristallsystem gilt für die Gitterkonstante  $a$ :

$$a = \frac{\sqrt{3}}{d_{(111)}} \quad (5.1)$$

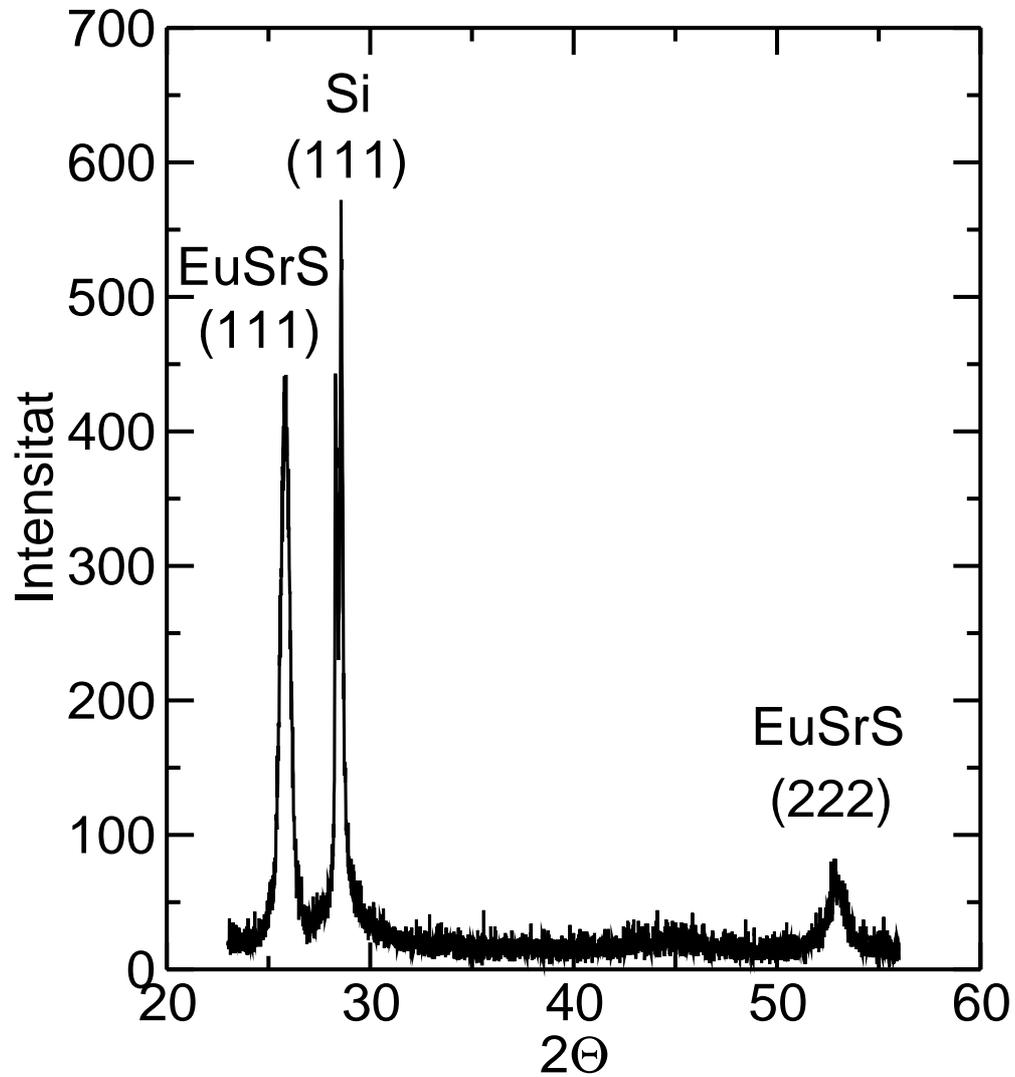


Abb. 5.6:  $\Theta/2\Theta$ -Scan einer 50 nm  $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{S}$ -Einzelschicht auf Si(111).

Das epitaktische Wachstum von EuSrS auf Si(111) wurde bereits früher untersucht. Abbildung 5.7 zeigt die Gitterkonstante  $a$  der drei untersuchten Schichten (Quadrate) im Vergleich mit Messungen an Volumenproben (offene Symbole) [9]. Auch hier ergibt sich eine gute Übereinstimmung.

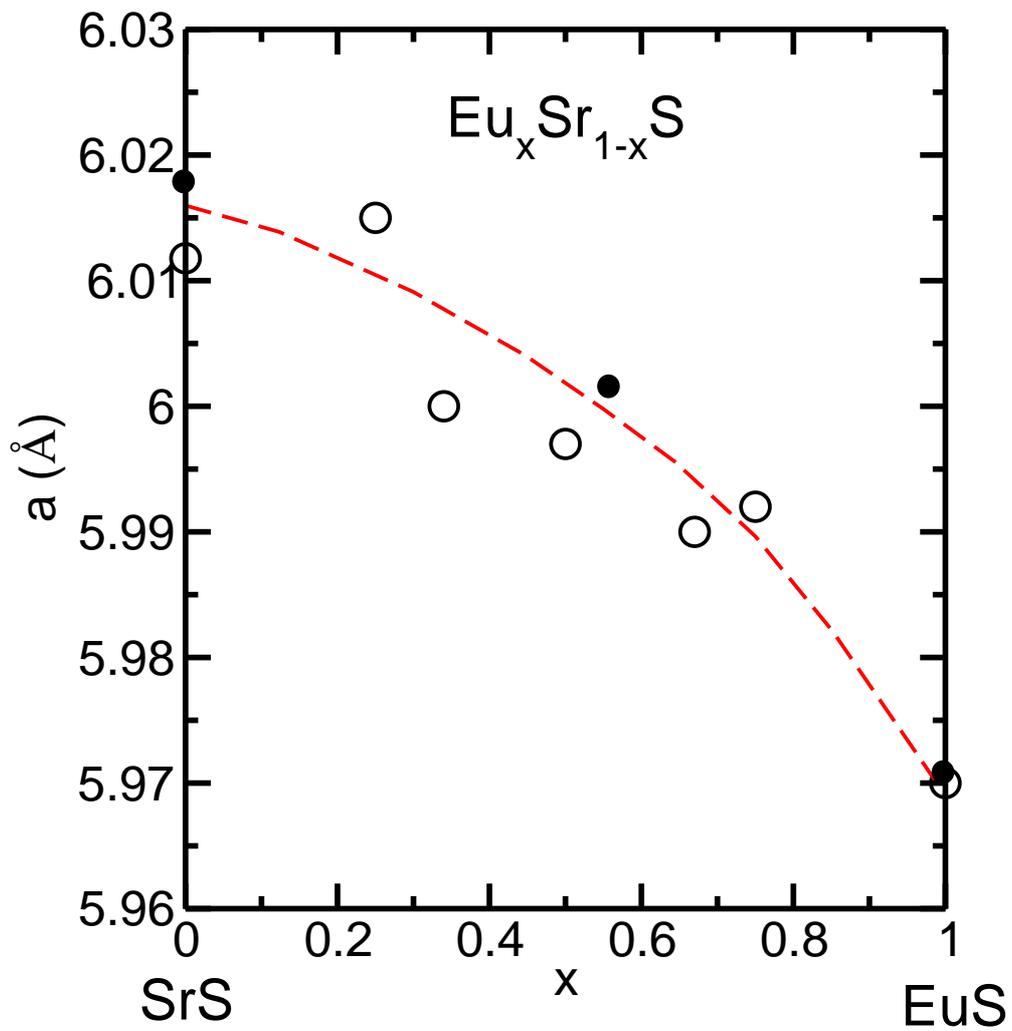


Abb. 5.7: Abhängigkeit der Gitterkonstante  $a$  von Konzentration  $x$  für 50 nm  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Schichten (geschlossene Symbole). Offene Symbole: Volumenproben nach Ref. [16].

### 5.3 Röntgenbeugung von Pd/SrS-Schichten auf Si(111)

Nach der Bestätigung des (111)-orientierten Wachstums der  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Schichten sollte auch die Struktur der 7 nm Palladium-Schicht untersucht werden.

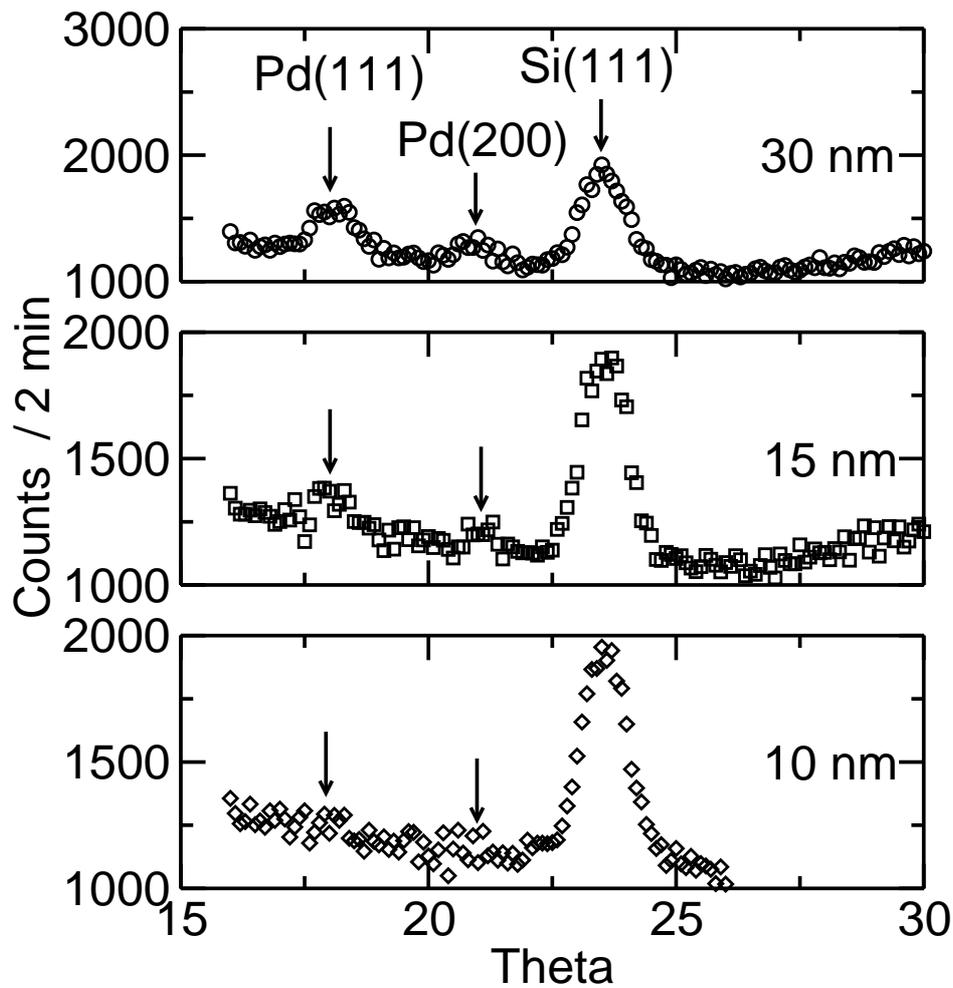


Abb. 5.8:  $\Theta$ -Scan der Pd-Schichten für verschiedene Schichtdicke auf SrS ( $d = 10$  nm, 15 nm, 30 nm). Die Probe wurde um  $4^\circ$  aus der (111)-Richtung des Si-Substrats ausgelenkt.

Hierbei zeigte sich, dass das Pulver-Diffraktometer D500 nicht geeignet war, um die schwache Streuintensität der dünnen Palladium-Schichten aufzulösen. Daher wurden Messungen durch Herrn Dr. Schweiss an einem Vierkreis-Diffraktometer am Institut für Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe, durchgeführt. Nach Einbau

und Justierung der Probe erfolgte die Aufnahme der Orientierungsmatrix des Substrates. Wegen der starken Intensität des (111)-Substratreflexes wurde das Si-Substrat um  $\omega = 4^\circ$  aus der (111)-Richtung ausgelenkt.

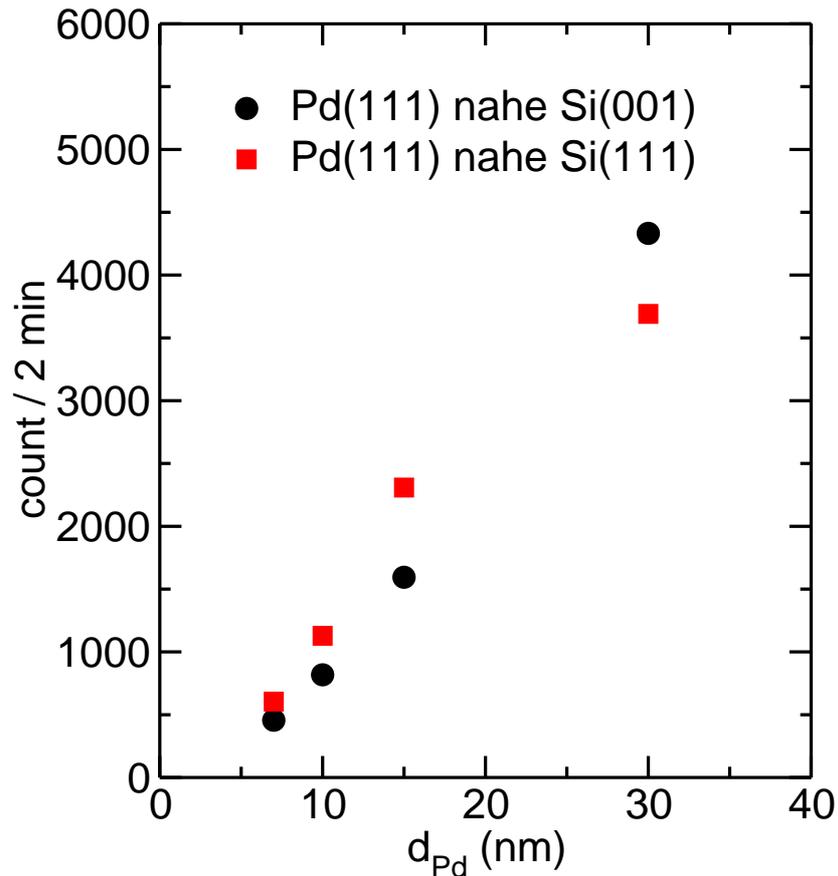


Abb. 5.9: Intensität des Pd(111)-Reflexes in Abhängigkeit der Pd-Schichtdicke für Messungen nahe der azimuttalen Richtung Si(111) und Si(100).

Das Diagramm (Abbildung 5.8) zeigt Reflexe von polykristallinem Palladium. Für Pd-Schichtdicken von 10 - 30 nm sind noch Reflexe erkennbar. Eine Auftragung der Intensitäten des Pd(111)-Reflexes (siehe Abbildung 5.9) aus Messungen mit Streuvektor entlang Si(111) und (100) zeigt aber, dass der Beitrag der Pd-Schicht mit abnehmender Schichtdicke für  $d \lesssim 5$  nm verschwindet. Es bleibt offen, ob die Intensitätsabnahme dem abnehmenden Probenvolumen oder einer Änderung der kristallinen Ordnung zuzuschreiben ist.

## 5.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Mit AFM-Messungen können die Oberflächenstrukturen mit wesentlich höherer räumlicher Auflösung als im Licht- oder Rasterelektronenmikroskop untersucht werden.

Über der Probe befindet sich die Spitze (Silizium oder Siliziumnitrid) des AFM, die an einem Cantilever befestigt ist. Beim Messprozess erfährt sie in einem Abstand von einigen hundert Å von der Probe entfernt eine leicht anziehende Kraft der Van-der-Waals-Wechselwirkung, die im Nichtkontaktmodus ausgenutzt wird. Wird sie näher an die Probe herangefahren, so treten stark abstoßende Coulombkräfte der Elektronenhüllen auf, was beim Kontaktmodus ausgenutzt wird.

In dieser Arbeit wurde die  $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{S}$  Probe im Kontaktmodus gemessen (Abbildung 5.10a). Auf der Probe sieht man kornartige Objekte, die die Si Oberfläche vollständig bedecken [17]. Das Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linien ist in Abbildung 5.10b dargestellt. Der Abstand zwischen dem Hoch- und Tiefpunkt (Rauigkeit) ist 2 nm. Die mittlere Rauigkeit liegt unter 1 nm.

## 5.5 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Mit dem STM können Realraumabbildungen von Atompositionen bzw. deren lokale elektronische Struktur an der Oberfläche von leitenden oder halbleitenden Materialien gemessen werden. Die Rastertunnelmikroskopie ist eine abbildende Methode, die den quantenmechanischen Tunneleffekt ausnutzt. Bringt man eine metallische Spitze und eine metallische Probe auf einen Abstand von wenigen zehntel Nanometern, so überlappen ihre Wellenfunktionen.

Legt man nun eine Spannung zwischen Spitze und Probe, können Elektronen von der Seite negativer Spannung auf die Seite positiver Spannung tunneln. Der Tunnelstrom ist dabei proportional zur angelegten Spannung und variiert exponentiell mit dem Abstand zwischen Spitze und Probe. Das STM kann in zwei verschiedenen Modi betrieben werden. Im sog. *Constant Current Mode* wird der Tunnelstrom durch die Regelungselektronik konstant gehalten, indem die Spitze entsprechend der Topologie vor und zurück gefahren wird.

Beim *Constant Height Mode* hingegen bleibt die Position der Spitze in  $z$  - Richtung konstant und das Bild wird durch Auslesen des Tunnelstroms erzeugt.

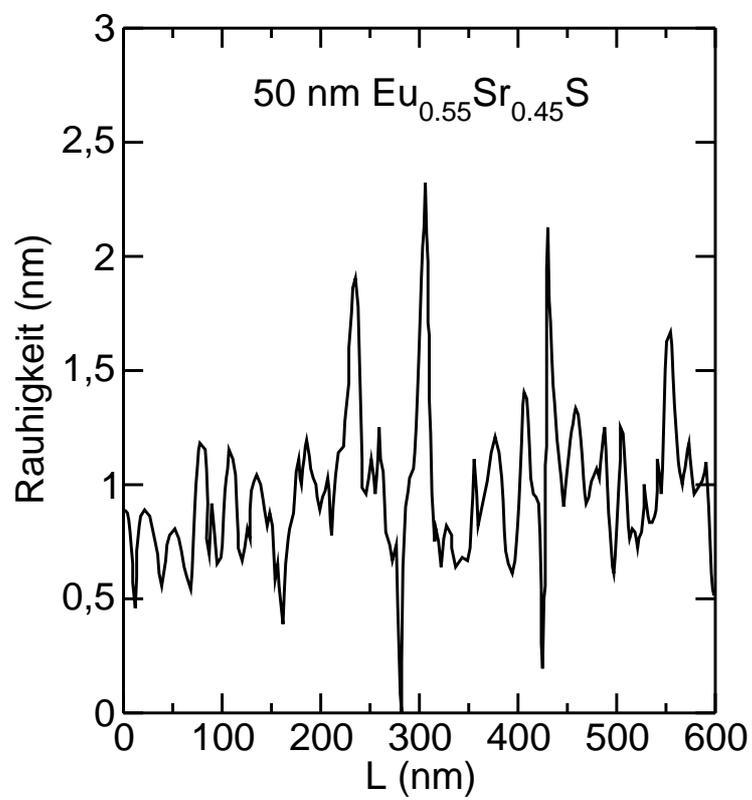
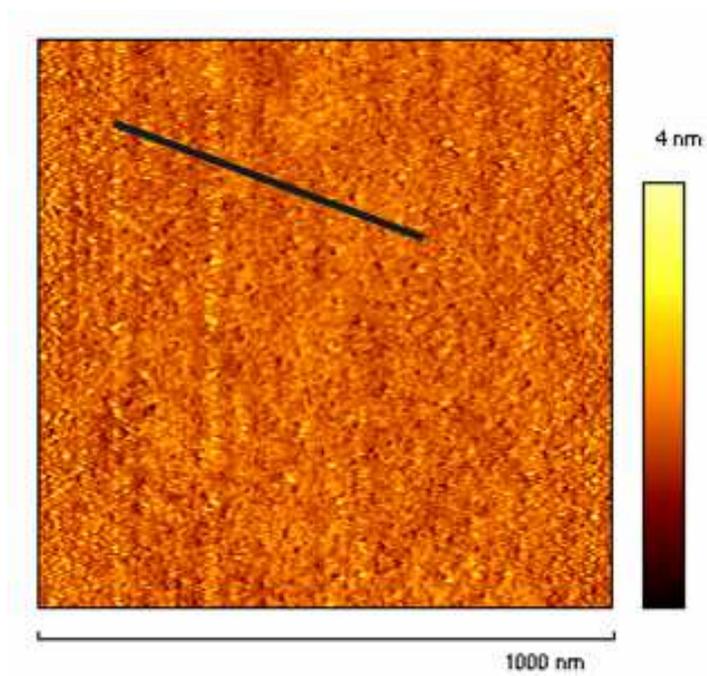


Abb. 5.10: AFM-Aufnahme eines 50 nm dicken  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Filmes (a) mit Höhenprofil (b) entlang der eingezeichneten Linie.

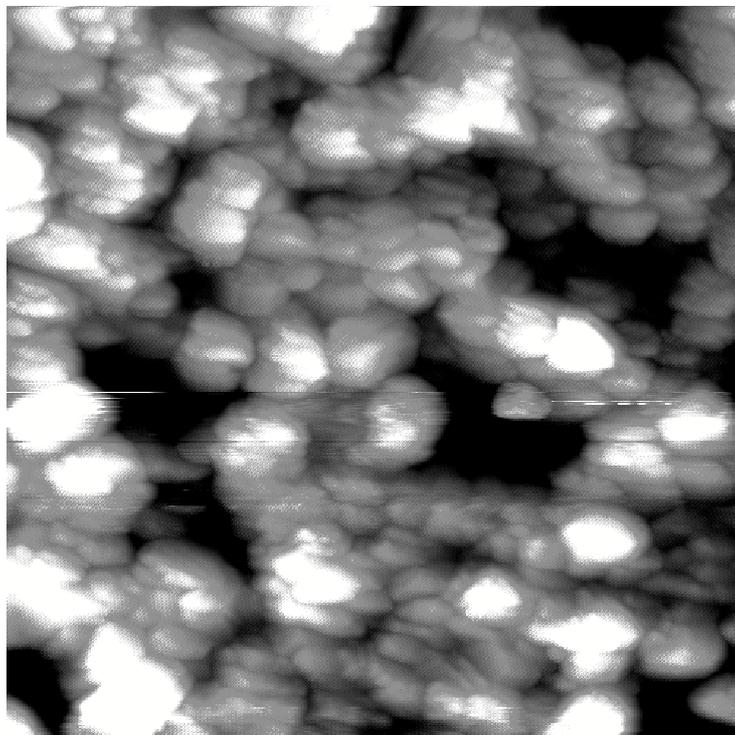
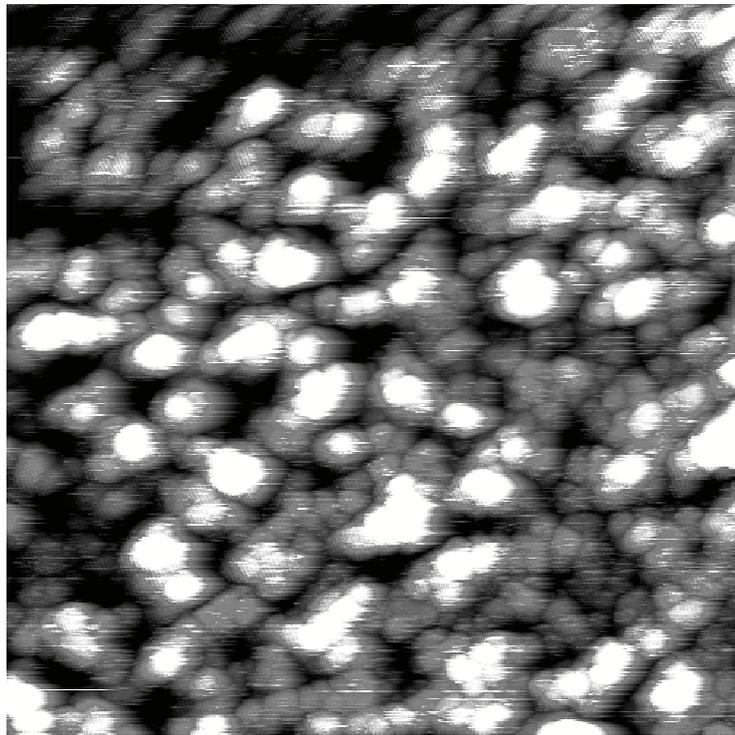


Abb. 5.11: STM-Aufnahme einer 7 nm dicken Pd-Schicht auf SrS: a) frische Probe, b) nach Tempern. Bildgröße  $250 \times 250 \text{ nm}^2$ .

Der *Constant Height Mode* hat den Vorteil, dass mit wesentlich höherer Scangeschwindigkeit gearbeitet werden kann. Alle STM-Bilder in dieser Arbeit wurden in diesem Modus aufgenommen. Die Proben wurden nach der Herstellung im UHV durch die Raumluft in eine andere UHV-Apparatur mit STM transportiert.

Abbildung 5.11a zeigt bei Raumtemperatur aufgedampftes Pd der nominellen Dicke 7 nm. Man erkennt Inseln mit einer mittleren Größe von 3 nm. Nach dem Tempern bei  $T = 600$  K im UHV hat die Inselgröße zugenommen (Abbildung 5.11b). Dies deutet darauf hin, dass die Palladiuminseln durch thermisch aktivierte Diffusion wachsen.

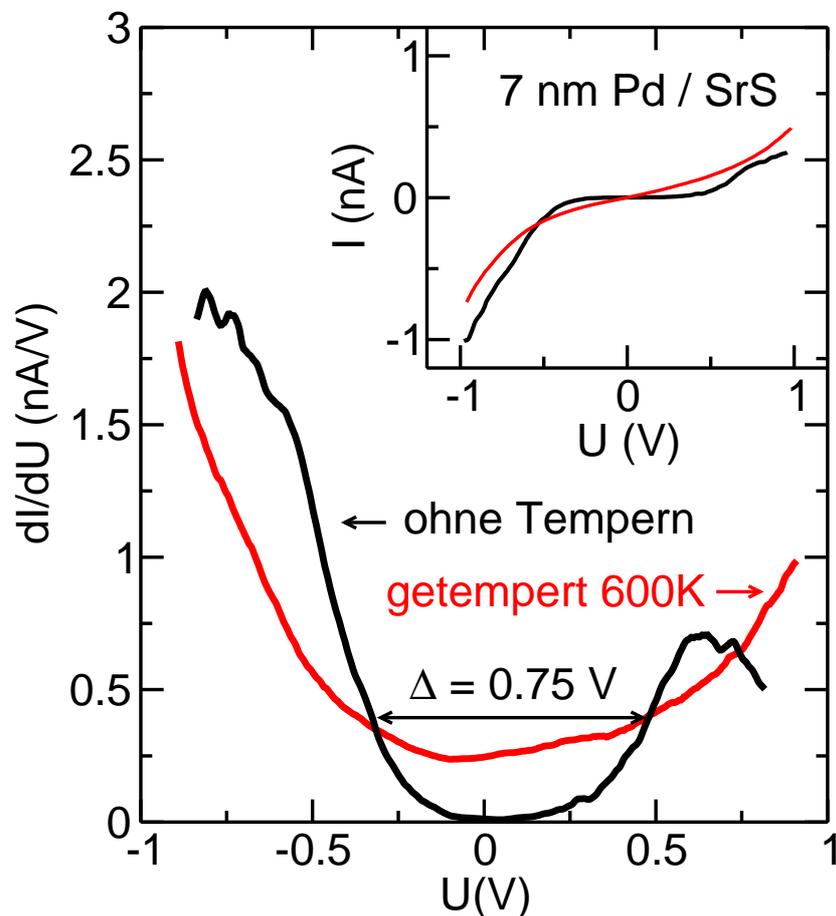


Abb. 5.12: Ableitungen von  $I(U)$ -Kennlinien, aufgenommen auf einer 7 nm Pd-Schicht auf SrS. Das Inset zeigt die  $I(U)$ -Kennlinie.

Neben der atomaren Auflösung wurde auch Tunnel-Spektroskopie an der Pd(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur durchgeführt. Abbildung 5.12 zeigt lokale Tunnel-Spektren aufgenommen über einen Spannungsbereich von  $-1$  bis  $1$  V an der Probe. Damit werden für negative (positive) Spannung die besetzten (unbesetzten) elektronischen Zustände der Probe abgebildet. Das  $dI/dU$ -Signal für die frisch präparierte Probe zeigt halbleitendes Verhalten. Das bedeutet eine verschwindende Zustandsdichte im Bereich der Fermi-Energie ( $U = 0$ ) und eine Energielücke von etwa  $0.75$  eV. Abbildung 5.12 zeigt eine STM-Aufnahme derselben Probe direkt nach dem Heizen auf  $600$  K. Nach dem Tempern steigt die elektronische Zustandsdichte bei  $E_F$  auf einen endlichen Wert  $0.25$  und die  $dI/dU$ -Kurve zeigt metallisches Verhalten.

Eine mögliche Erklärung ist, dass sich mit der Diffusion von Schwefel in Palladium (siehe Auger-Tiefenprofil) eine  $\text{PdS}_x$ -Verbindung mit halbleitendem Verhalten bildet. Durch die Bildung großer Inseln kommt es vermutlich zu einem zunehmend metallischen Verhalten.

## 5.6 Photoemission

Die Untersuchung der Pd-Schichten erfolgte ebenso mit der Photoelektronenspektroskopie. In der Photoelektronenspektroskopie werden durch ultraviolettes Licht (UPS) oder durch Röntgenstrahlung (XPS) Elektronen aus charakteristischen Energieniveaus im Festkörper entfernt. Diese diffundieren bis zur Oberfläche und können bei genügend hoher Energie austreten. Die physikalische Grundlage der Photoelektronenspektroskopie bildet der Photoeffekt. Dabei trifft Licht mit der Energie  $\hbar\omega$  größer als die Austrittsarbeit auf den Festkörper, so dass Elektronen aus dem Festkörper emittiert werden. Die mit einem Analysator gemessene kinetische Energie der Elektronen ist dann die Differenz aus der Photonenenergie  $\hbar\omega$  und der von den Elektronen zu leistenden Austrittsarbeit  $\Phi$  sowie der Bindungsenergie  $E_B$ .

$$E_{kin} = \hbar\omega - \Phi - E_B \quad (5.2)$$

Bei der Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) liegen die Anregungsenergien im Bereich von eV. Bei der XPS wird Röntgenstrahlung für die Spektroskopie der Elektronen im Valenzband des Festkörpers eingesetzt. Abbildung 5.13 zeigt die beiden Analysemethoden. Durch den ständig stattfindenden Photoemissionsprozess kann ein Defizit an Elektronen zu einer Änderung der Potentialverhältnisse in der Probe führen. Deswegen wird die Probe genau wie der Analysator (Spektrometer) geerdet. Dadurch kommt es zu einer Angleichung des Fermi-niveaus.

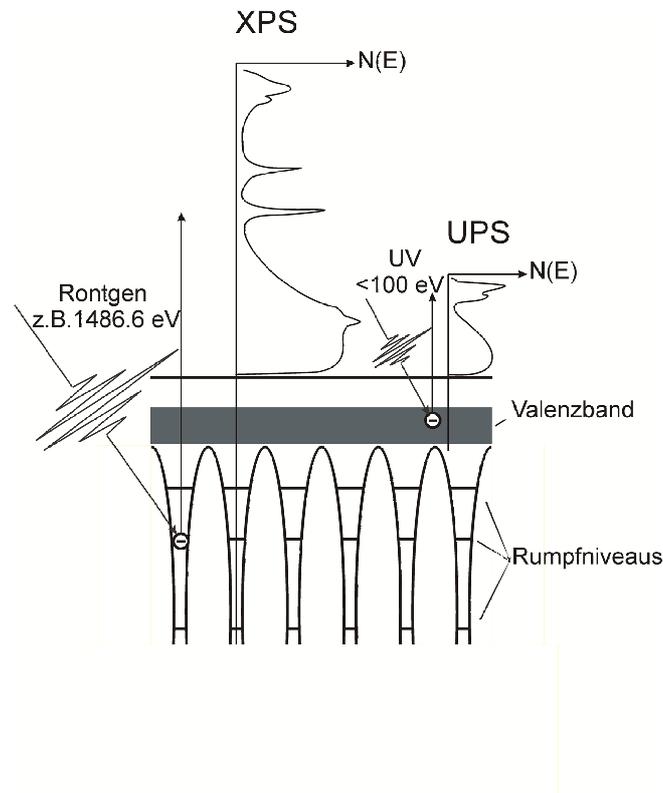


Abb. 5.13: Schema der Entstehung von Photoelektronenspektren bei XPS und UPS.

Bei dem Transport durch den Festkörper sind die angeregten Elektronen elastischen und inelastischen Streuprozessen unterworfen. Das Spektrum wird in ein Primär- und ein Sekundärspektrum unterteilt. Während im Primärspektrum die Linien enthalten sind, die von der eigentlichen Anregung, der Photoemission, herrühren, gibt das Sekundärspektrum die diskreten und nicht diskreten Verluste der Elektronen wieder, die auf dem Weg durch den Festkörper aufgrund inelastischer Streuprozesse auftreten. Wichtige material- und energieabhängige Größe sind dabei die mittlere freie Weglänge  $\ell$ , nach der im Mittel ein inelastischer Streuprozess erfolgt und die Austrittstiefe  $\lambda$  der Photoelektronen. Darauf beruht die besondere Oberflächensensitivität der XPS und UPS. Denn während die Eindringtiefe der angeregten Photonen bis zu einigen Mikrometern beträgt, ist die mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen um Größenordnungen kleiner und liegt im Bereich weniger Angström, bei UPS in der Größenordnung von 0.5 nm und bei XPS in der Größenordnung von 5 nm, je nach Probenmaterial. Das bedeutet, dass die Sekundärelektronen nicht mit Gleichung (5.2) beschrieben werden. Sie werden zu scheinbar höheren Bindungsenergien hin detektiert und tragen so zum Linienuntergrund bei.

### 5.6.1 Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)

Zur Aufnahme eines UPS-Spektrums wird die Elektronenzahl in Abhängigkeit von ihrer kinetische Energie aufgezeichnet. So ergibt sich eine Darstellung der Elektronenzustandsdichte besetzter Zustände im Festkörper-Valenzband. Die UPS-Untersuchungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Böttcher am Institut für Physikalische Chemie (Prof. M. Kappes) vorgenommen. UPS-Messungen von 7 nm Palladium auf SrS in Normalemission mit Photonenenergie 21.2 eV (HeI-Linie) sind in Abbildung 5.14 gezeigt. SrS ist ein Halbleiter, deshalb fehlt die Fermikante auf der Bindungsenergies-

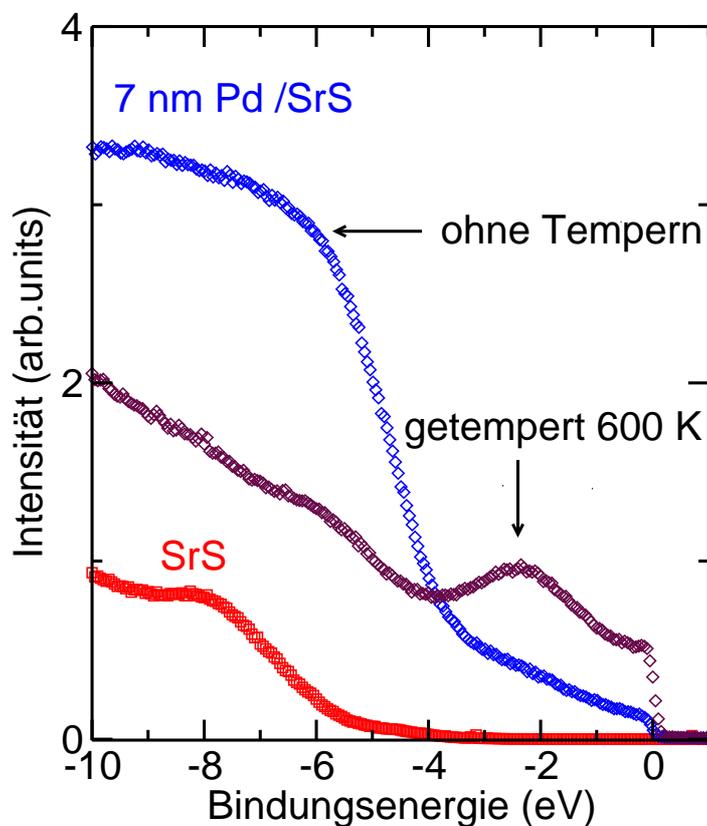


Abb. 5.14: HeI-Valenzbandspektren von einer 7 nm Pd / 50 nm SrS Probe.

kala. Für 7 nm Pd wird das d-Band-Signal deutlich am Fermi-Niveau detektiert. Nach dem Tempnern ( $T = 600$  K) ist die Zustandsdichte an der Fermikante (Bindungsenergie  $E_B = 0$ ) stark erhöht und es wird ein deutliches Maximum bei -2.5 eV beobachtet. Dieses Spektrum ist charakteristisch für Pd [11]. Die Änderung nach dem Tempnern ist bedingt durch das Wachstum der Pd-Inseln zu großen Clustern (siehe Kapitel 5.5). Die Lage des Fermi-niveaus für die Photoemission mit  $\hbar\omega \approx 21.2$  eV war mit dem Spektrum

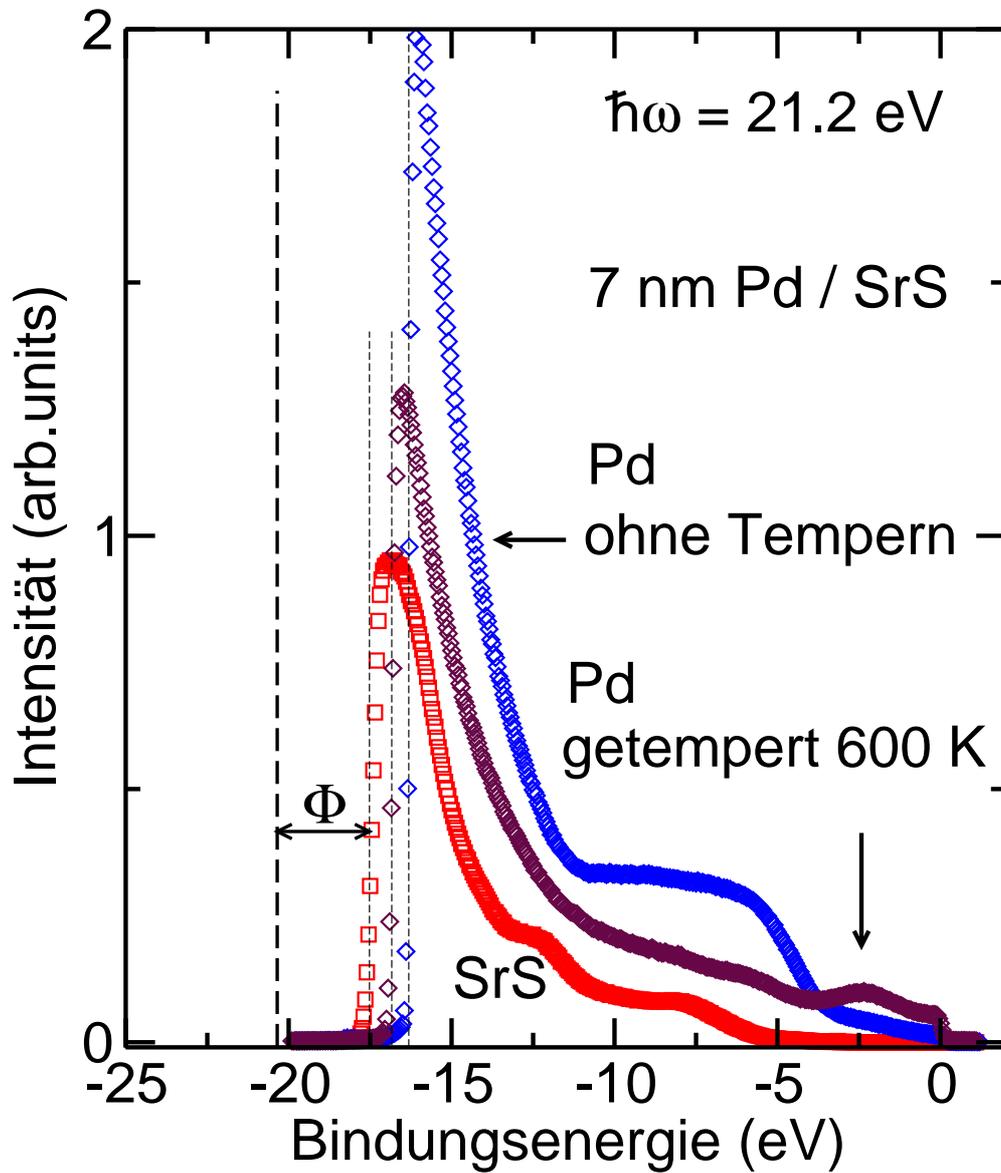


Abb. 5.15: HeI-Valenzbandspektren von einer 7 nm Pd / 50 nm SrS Probe zur Bestimmung der Austrittsarbeit  $\Phi$ .

vor dem Tempern identisch. Der Endzustand zum 4d-Band liegt dann im Bereich von flachen Endzustandsbändern (das entspricht hoher Zustandsdichte).

Aus den Photoelektronenspektren können die Austrittsarbeiten bestimmt werden. Elektronen emittieren am Fermi-Niveau mit maximaler kinetischer Energie. Somit kann aus der Breite des Spektrums die Austrittsarbeit bestimmt werden (vgl. Abbildung 5.15). Nach dem Tempern ist  $\Phi$  weiter von 5.2 eV reduziert auf 4.4 eV. Diese starke Veränderung der Austrittsarbeit deutet auf eine Verunreinigung bzw. Legierungsbildung der Schicht hin.

### 5.6.2 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die chemischen Eigenschaften eines Atoms werden durch die Valenzelektronen bestimmt, da sie für die Bindung der Atome und Moleküle sorgen. Trotzdem machen sich chemische Veränderungen durch eine charakteristische Verschiebung, im Bezug auf die gemessene Bindungsenergie im Spektrometer, der zu den Rumpfelektronen gehörenden Linien im Spektrum bemerkbar. Bei der chemischen Bindung kommt es aufgrund von Bindungspolaritäten und Elektronegativitäten der molekularen Umgebung des Atoms zu einer Änderung der Valenzelektronendichte bzw. zum Elektronenaustausch. Dieser Effekt wird „chemical shift“ genannt. „Chemical shift“ werden oft als Ladungsumverteilungen interpretiert, d.h. eine höhere Bindungsenergie bedeutet für das Atom eine größere positive effektive Ladung am Atomkern.

Mit Röntgen-Photoemission-Spektroskopie ist der Nachweis dieser „chemical shifts“ in Verbindung zur chemischen Umgebung des zu untersuchenden Elements möglich. Die Hauptlinie des Palladiums liegt bei 334,9 eV (vgl. Abb. 5.16). Wenn sich ein Pd-Atom mit anderen Atomen verbindet, hängen die chemischen Verschiebungen direkt von der Elektronegativität der Bindungspartner ab. So kann sehr leicht zwischen verschiedenen Pd-X-Bindungen unterschieden werden.

Ein Modell zur Beschreibung der chemischen Verschiebung ist das „Charge Potential“-Modell. Bei diesem Modell wird die Ladung eines chemisch gebundenen Atoms als Punktladung betrachtet. Durch Wechselwirkungen dieser Punktladungen mit ihren Nachbaratomen verschieben sich die Bindungsenergien relativ zu einem Referenzzustand. Die Energieverschiebung  $\Delta E$  wird beschrieben durch die Gleichung:

$$\Delta E \approx k_i q_A + \sum \frac{q_B}{r_{AB}} \quad (5.3)$$

$k_i$  beschreibt dabei die Wechselwirkung der Rumpfelektronen mit den eigenen Valenzelektronen und  $q_A$  ist der Ladungsunterschied des Atoms  $A$  zum Referenzzustand. Die

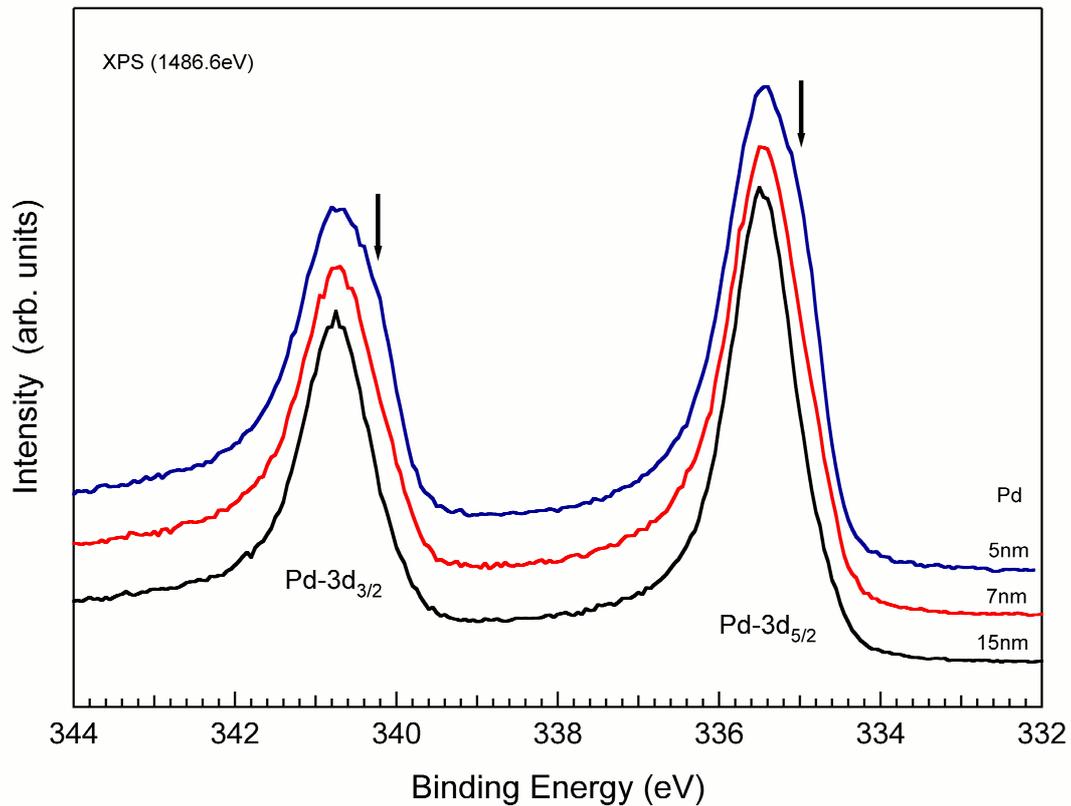


Abb. 5.16: XPS-Spektren von Pd-Schichten bei Anregung mit Al- $K_{\alpha}$ -Strahlung (1486.6 eV). Die chemische Verschiebung  $\Delta E_{chem}$  wurde auf die Bindungsenergie 334.9 eV für das Volumenmaterial bezogen. Erhöhte Bindungsenergien ( $\Delta E_{chem} > 0$ ) können dadurch auftreten, dass elektronegative Nachbaratome (z.B. S) Elektronenladung partiell vom Pd abziehen. Die Pfeile zeigen die Bindungsenergie von *bulk* Palladium.

Summe berücksichtigt die elektrostatische Wechselwirkung des Atoms  $A$  zum Nachbaratom  $B$ , das ebenfalls durch eine Punktladung  $q_B$  im Abstand  $r_{AB}$  dargestellt ist. Mit der Summe werden alle Nachbaratome berücksichtigt. Im Fall eines Elektronenüberschusses wird die Bindungsenergie entsprechend kleiner. Die chemische Verschiebung hat also einen direkten Einfluss auf den Anfangszustand vor der Photoionisation.

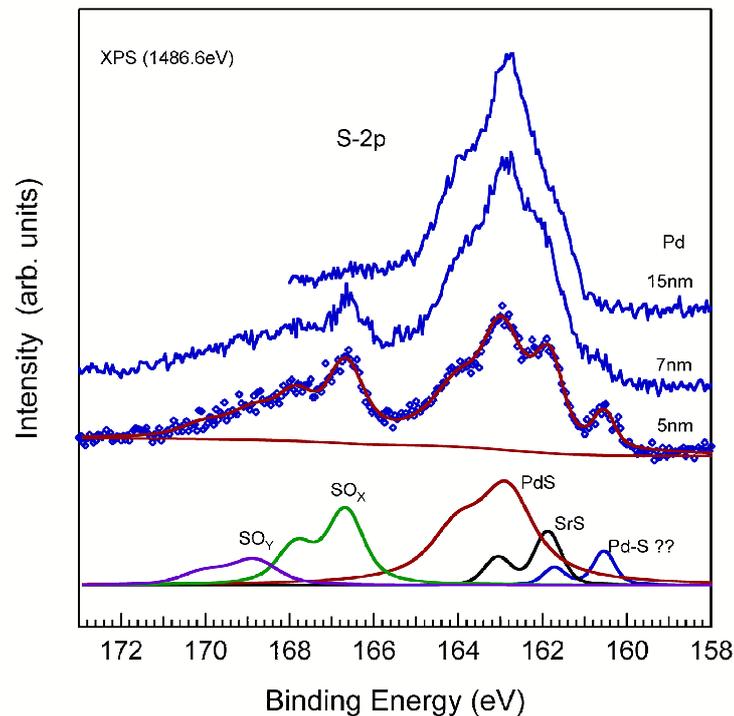


Abb. 5.17: Photoemissionsspektren der S-2p-Rumpfniveaus für Pd-Schichten unterschiedlicher Dicke auf SrS. Die oberen Kurven zeigen die Rohdaten, die unteren Kurven die S-2p<sub>3/2</sub>-Emission nach Abzug des Untergrundes und der S-2p<sub>1/2</sub>-Emission.

Abbildung 5.17 zeigt XPS-Spektren der Pd-3d-Linie für Pd-Schichten unterschiedlicher Dicke auf SrS. Für 5 nm Palladium-Film kann das Spektrum durch eine Überlagerung von SO<sub>x</sub>, PdS und SrS dargestellt werden. Die Komponente mit der kleinsten Bindungsenergie (160.5 eV) lässt sich nicht mit gemessenen Daten interpretieren [NIST Data Base]. Aber diese Komponente im Spektrum hängt sicherlich mit der zusätzlichen Pd-3d-Komponente zusammen, da beide beim 7 nm - Film verschwinden (im Fit der Pd-3d, S-3p-Spektren allerdings noch mit geringer Intensität nachweisbar). Die Hauptkomponente aller S-2p-Spektren ist aber immer PdS. Ausserdem tritt mit abnehmender Schichtdicke zuerst der Beitrag von PdS und dann SO<sub>x</sub> auf.

## 5.7 Auger-Tiefenprofilanalyse

Der Auger-Effekt ist ein Drei-Stufen-Prozeß, der schematisch in Abb. 5.18 dargestellt ist. Durch das Emittieren eines Elektrons aus einer inneren Schale eines Atoms wird

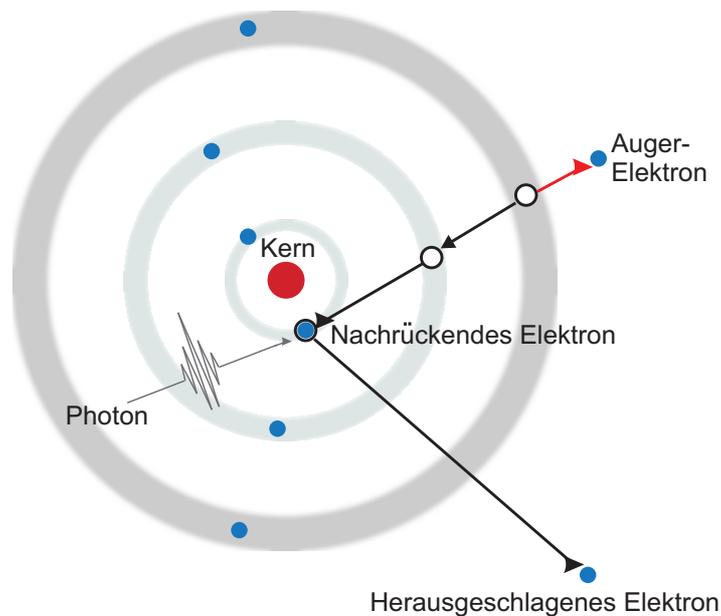


Abb. 5.18: Anregungsschema bei der Augerelektronen-Spektroskopie.

dieses ionisiert. Um zu seinem elektronischen Grundzustand zurückzukehren, besetzt ein Elektron aus einem höheren Grundzustand das freigewordene Energieniveau. Die freigesetzte Energie kann dabei als charakteristische Röntgenstrahlung emittiert werden, oder aber sie wird an ein zweites Elektron transferiert, welches das Atom dann mit einer speziellen kinetischen Energie verläßt. Dieser Transfer und das darauffolgende Austreten eines Elektrons mit spezieller Energie wird als Auger-Prozess bezeichnet. Die Augerelektronen-Spektroskopie hat gegenüber der Photoelektronen-Spektroskopie folgende Vorteile:

- a) Die Emission der Augerelektronen erfolgt unabhängig von der Anregungsart.
- b) Bei der Anregung mit Elektronen wird eine hohe laterale Ortsauflösung erzielt.

Durch Abspüttern von Proben durch  $\text{Ar}^+$ -Ionen bei gleichzeitiger Auger-Elektronen-spektroskopie ist eine Tiefenprofilanalyse möglich. Dabei ist die Spitze-Spitze Signalhöhe im Augerspektrum ein Maß für die Konzentration des entsprechenden Elements

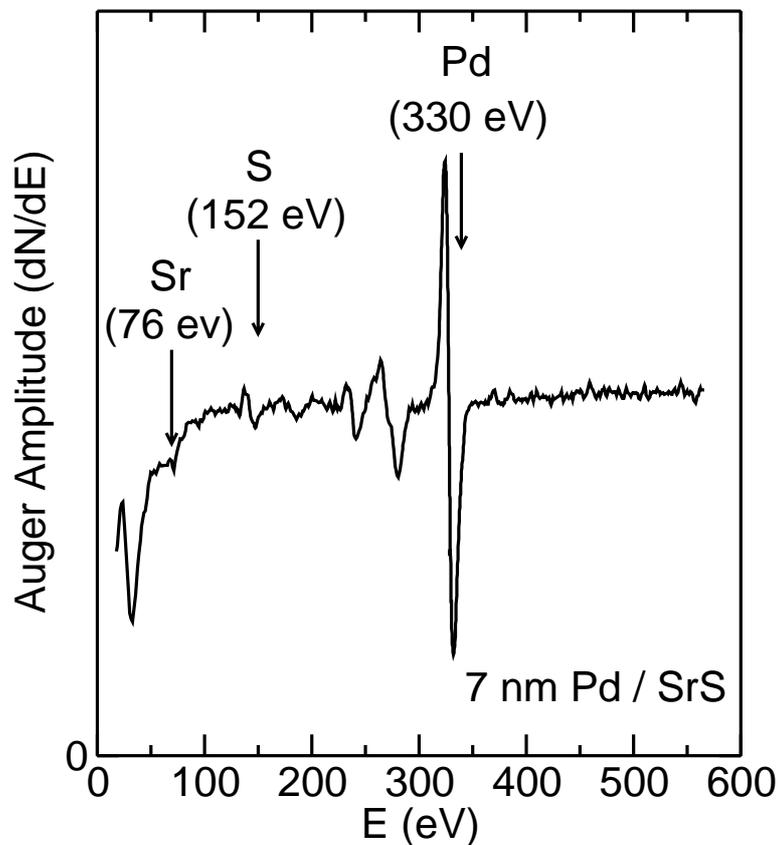


Abb. 5.19: Augerelektronen-Spektrum von 5 nm Pd auf SrS.

im Bereich der Austrittstiefe der Auger-Elektronen. Abbildung 5.19 zeigt ein Augerspektrum mit den charakteristischen Linien für Pd, Sr und S. Die Sauerstoff Linie (ca. 508 eV) fehlt in diesem Spektrum, was auf einer sehr saubere Probenpräparation ohne Oxidation von Eu und Sr deutet. Abbildung 5.20 zeigt Tiefenprofile einer 7 nm Palladium-Schicht auf 50 nm SrS auf Si(111). Das Tiefenprofil (Abbildung 5.20) zeigt erwartete Schichtfolge Pd-SrS-Si-Substrat, wobei die tieferen Schichten bei größeren Sputterzeiten erreicht werden. Bemerkenswert ist allerdings das Auftreten von S auf der Pd-Oberfläche, der aus dem SrS-Film durch Pd an die Oberfläche segregiert sein könnte. Die Abweichung vom Rechteck-Profil im Falle idealer Grenzflächen durch Interdiffusion und Ionenmischen durch den  $\text{Ar}^+$ -Ionenstrahl führt zu trapezförmigen Schichtprofilen. Allerdings ist die Verbreiterung des Pd-Profiles von  $\Delta \approx 3$  nm an der Pd-S Grenzfläche vergleichbar mit der an dieser Apparatur erreichbaren Tiefenauflösung. Die Verbreiterung kann daher nicht notwendigerweise auf wie Interdiffusion zurückgeführt werden.

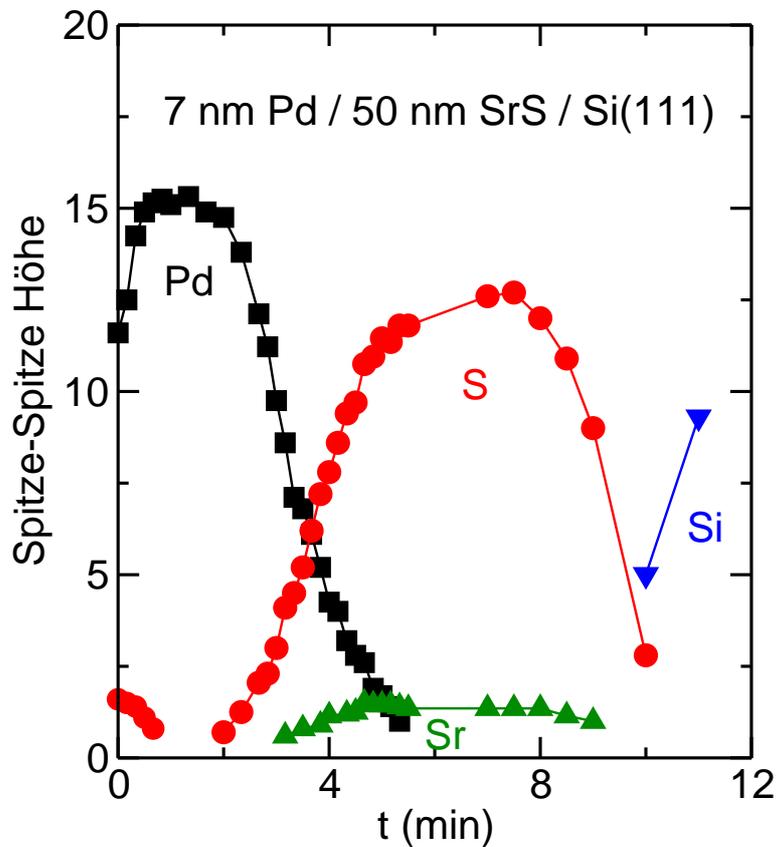


Abb. 5.20: Auger-Signalgröße (Spitze-Spitze) in Abhängigkeit von der Sputterzeit für eine Pd-Probe der Dicke 7 nm auf SrS.

Zusammenfassend wurden die Pd und  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Schichten mit unterschiedlichen Analysemethoden charakterisiert. Für die  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Schichten auf Si(111) ergaben sich in Übereinstimmung mit früheren Experimenten von [9] und [10] die bekannten magnetischen Eigenschaften. Palladium auf  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ (111) wächst entlang der Richtung (111) und zeigt eine polykristalline Struktur bis 5 nm Schichtdicke. In Kontakt mit  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  beobachtet man eine Segregation von S an der Oberfläche sowie möglicherweise eine Interdiffusion zwischen Palladium und Schwefel, die möglicherweise zur Bildung einer Verbindung  $\text{PdS}_x$  führt.

# Kapitel 6

## Elektrischer Widerstand von Pd-Schichten auf Si(111)

Zunächst wurde in dieser Arbeit der Widerstand von 7 nm Pd-Schichten auf Si(111) zu Referenzzwecken gemessen.

Der elektrische Widerstand  $R$  wurde mit einer ac-Meßbrücke (Fa. Linear Research, Modell LR700) in 4-Punkt-Anordnung in einem  $^4\text{He}$ -Kryostaten gemessen. Mit diesem Aufbau wurde  $R$  im Temperaturbereich  $T = 1.5 - 300$  K und in magnetischen Feldern bis zu  $B = 5$  T in Schritten von 1 mT bestimmt. Der Temperaturbereich unterhalb 10 K ist von besonderem Interesse, da wegen der geringen Schichtdicke und des Inselwachstums der Schichten hier verschiedene Quantenkorrekturen zum klassischen Widerstand  $R$  zu erwarten sind. Bei allen Messungen von Pd auf Si(111) war das Magnetfeld  $B$  parallel zum Meßstrom  $I$  und parallel zur Probenebene orientiert.

Der Widerstand  $R$  der 7 nm Pd-Probe in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Wie das Insetbild in Abbildung 6.1 zeigt, steigt der Widerstand beim Abkühlen von Raumtemperatur (RT) bis 150 K stark an. Dieses Verhalten kann mit einem einfachen Bild der Parallelschaltung eines Halbleiters (Si - Substrat) und eines Metalls verstanden werden. Bei tiefen Temperaturen dominiert der Transport durch den Metallfilm und der Halbleiter ist isolierend. Bei hohen  $T$  dominiert der Transport durch den Halbleiter. Letztes führt zu einer exponentiellen Abnahme von  $R$  für  $T > 180$  K.

Die Interferenz von Paaren zeitumgekehrter geschlossener Elektronenpfade, die als Mechanismus der WL zugrunde liegt, führt zu einem Anstieg des Quadratwiderstands mit abnehmender Temperatur [?]. Abbildung 6.1 in einer logarithmischen Auftragung die Temperaturabhängigkeit des Qadratwiderstands. Aus der Analyse folgt, dass die reine Pd-Schicht als Folge der WL für 2D Systeme eine logarithmische Widerstandszu-

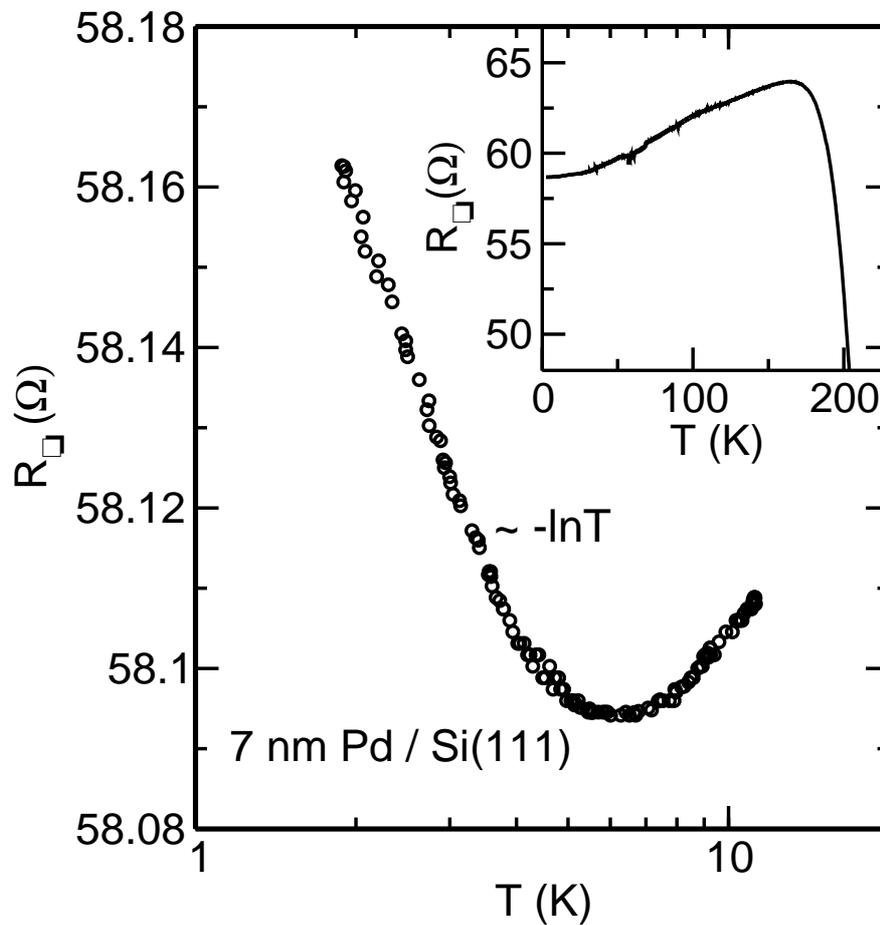


Abb. 6.1: Quadratwiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur für eine 7 nm dicke Pd-Schicht auf Si(111). Inset zeigt  $R_{\square}(T)$  in Temperaturbereich 1.5 - 200 K.

nahme mit abnehmender Temperatur zeigt.

Für Temperaturen  $T < 4$  K wird eine logarithmische Zunahme des Widerstands  $R \sim -\ln T$  mit abnehmender Temperatur beobachtet. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für Pd-Schichten auf Glas oder Si beobachtet [18]. In diesen Fällen kam es jedoch für Temperaturen  $T < 2$  K zu einem geänderten Verhalten  $R \sim \ln T$ , das durch das Auftreten der *schwachen Lokalisierung* erklärt wurde. Das in dieser Arbeit gefundene  $\ln T$ -Verhalten deutet demnach auf den dominierenden Einfluss der EE-Wechselwirkung hin.

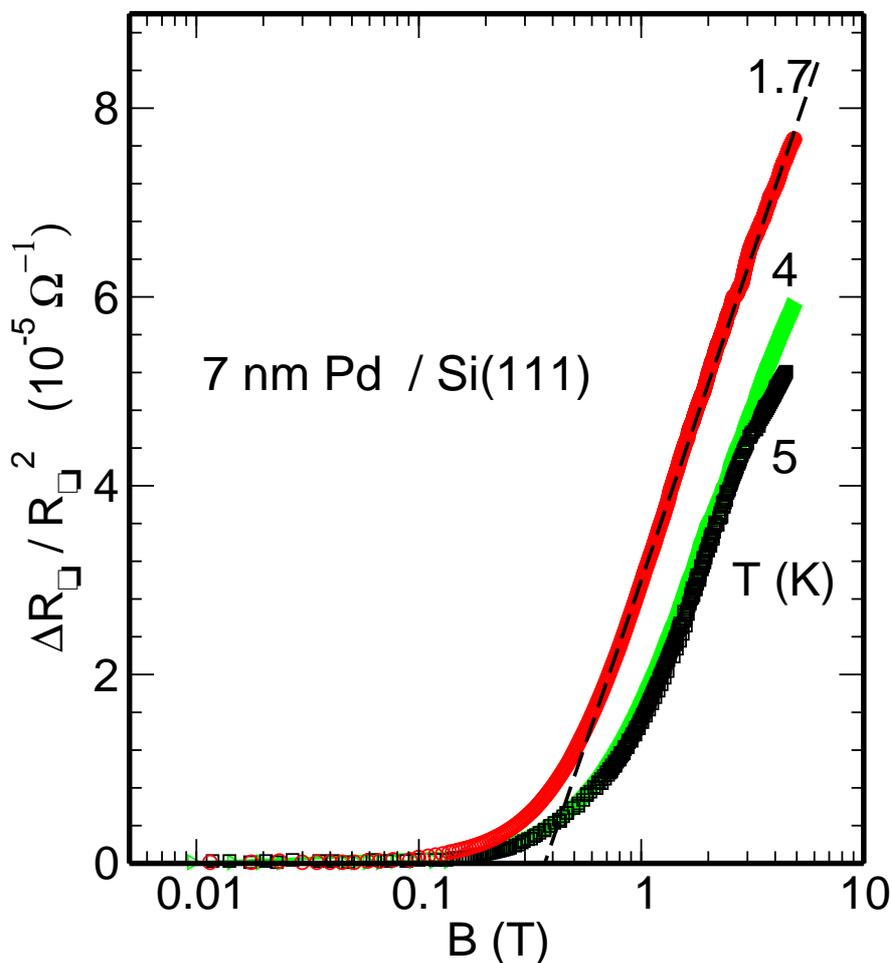


Abb. 6.2: Normierter Magnetowiderstand der 7nm Pd-Schicht auf Si(111) bei verschiedenen Temperaturen.

Weitere Informationen über die Natur des Tieftemperaturverhaltens erhält man aus der Magnetfeldabhängigkeit des elektrischen Widerstands bei konstanter Temperatur. Abbildung 6.2 zeigt den normierter Magnetowiderstand  $\frac{\Delta R_{\square}}{R_{\square}^2} = \frac{R_{\square}(B) - R_{\square}(0)}{R_{\square}^2}$ . Für Feldstärken  $B \gtrsim 1$  T verläuft der Magnetowiderstand  $\frac{\Delta R_{\square}}{R_{\square}^2} \sim \ln B$  im Einklang mit dem Verhalten, das für 2D-Systeme bei Vorliegen starker EE-Wechselwirkung erhalten wird. Das ist in Übereinstimmung mit der Interpretation von  $R(T)$  aufgrund der EE-Wechselwirkung (siehe Kapitel 2). Aufgrund der gewählten Geometrie ( $B$  in der Schichtebene) kann ein Einfluss auf die Bahn der Elektronen, z.B. bei WL oder WAL, ausgeschlossen werden.

Die 7 nm Pd-Probe auf Si(111) hat somit eine mittlere freie Weglänge  $\ell = 2$  nm. Mit dem daraus folgenden Wert  $\lambda = (k_F \cdot \ell)^{-1} = 0.00078$  sind wir in der richtigen Größenordnung zur Anwendung der Theorie der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in ungeordneten Systemen.

Im Vergleich mit früheren Experimenten von Pd auf Si(111) [18] beobachtet man für den Temperaturbereich  $T \geq 2$  K keine Anzeichen für das Auftreten von Supraleitung. Pd Schichten (von 5 nm bis 30 nm) auf Si (111) zeigen  $T_c$  von 3 K aufgrund der Bildung einer Pd-Si-Verbindung.

# Kapitel 7

## Elektrischer Widerstand von Pd-Schichten auf $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$

In diesem Kapitel wird über die Messungen des elektrischen Widerstands von Pd-Schichten auf  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Magnetfeld berichtet.

### 7.1 Schichtdickenabhängigkeit

Für die untersuchten Pd-Schichten ist in Abbildung 7.1 der  $R(T)$ -Verlauf für verschiedene Schichtdicken dargestellt.

Aufgetragen ist die Änderung des Widerstands bezogen auf  $R(T_0 = 5 \text{ K})$  für drei Schichten im Dickenbereich zwischen 7 nm und 30 nm. Der Kurvenverlauf bei konstanter Schichtdicke (14 nm und 30 nm) zeigt zu tiefer Temperatur hin einen Anstieg des Widerstands. Dieser Anstieg wird mit abnehmender Schichtdicke von 30 nm auf 14 nm größer. Kein Anstieg sondern eine starke Abnahme wird für die 7 nm Palladium-Schicht von  $R$  unterhalb  $T = 2.5 \text{ K}$  beobachtet.

Aufgrund dieses besonderen Verhaltens werden im weiteren nur Palladium-Schichten mit der Dicke 7 nm betrachtet.

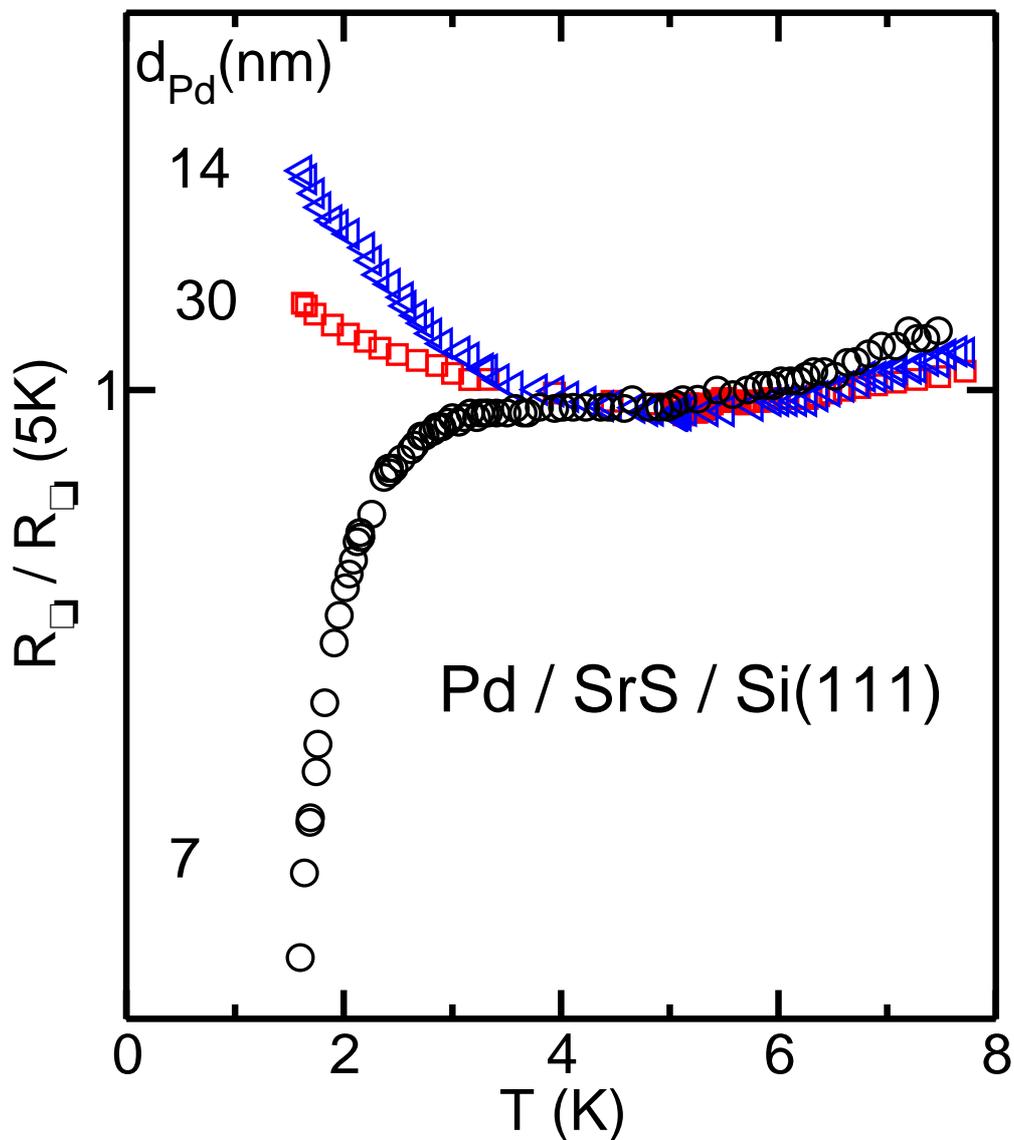


Abb. 7.1:  $\Delta R_{\square}(T) - R_{\square}(T_0)$  für 7 nm, 14 nm und 30 nm dicke Pd-Schichten auf 50 nm SrS. Der Restwiderstand beträgt  $R_{\square}(7 \text{ nm}) = 60.7 \Omega$ ,  $R_{\square}(14 \text{ nm}) = 56.3 \Omega$ ,  $R_{\square}(30 \text{ nm}) = 21.4 \Omega$

## 7.2 Elektrischer Widerstand von 7 nm Pd-Schichten auf $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$

Der Widerstand  $R_{\square}$  einer weiteren Pd-Probe auf SrS mit ( $x = 0$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  ist in Abbildung 7.2 gezeigt.

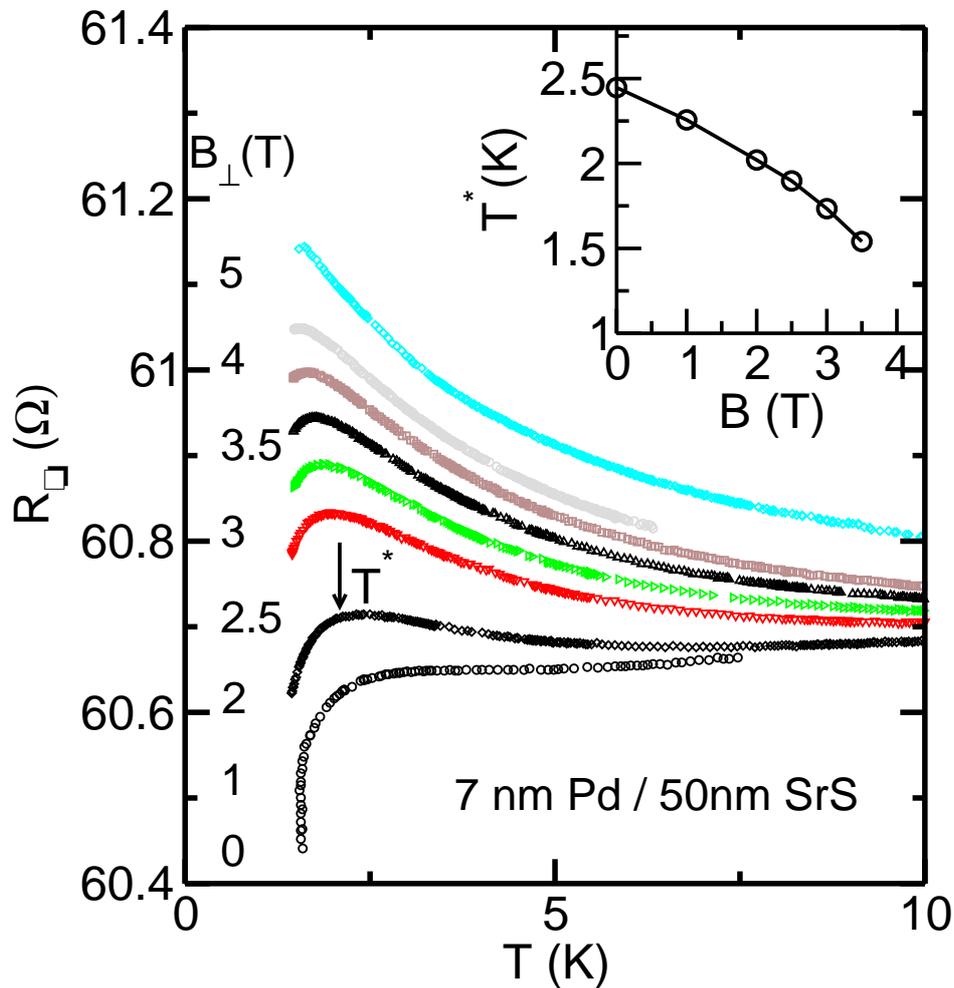


Abb. 7.2: Quadratwiderstand von 7 nm Pd auf 50 nm SrS im senkrechten Magnetfeld. Inset zeigt die Temperatur  $T^*$  des Widerstandsmaximums (Pfeil) in Abhängigkeit vom Magnetfeld  $B$ .

Der Widerstand steigt zu tiefen Temperaturen an und zeigt bei der Temperatur  $T = 2.5$  K ein Maximum (vgl. Abb.7.1). Der Quadratwiderstand von 7 nm Pd / 50 nm SrS liegt im Bereich von 60  $\Omega$ .

Der Einfluss eines von außen angelegten magnetischen Feldes  $B$  führt zu einer Widerstandserhöhung, wobei das Maximum bei der Temperatur  $T^*$  scheinbar zu tiefen Temperaturen hin verschoben wird (siehe Inset Abbildung 7.2). Ein ähnliches Verhalten wurde für 7 nm Pd auf  $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{S}$  beobachtet (Abbildung 7.3). Der Betrag vom Quadratwiderstand ist gleich 880  $\Omega$ . Das ist um einen Faktor 10 größer als von der Palladium-Probe auf reinem SrS.

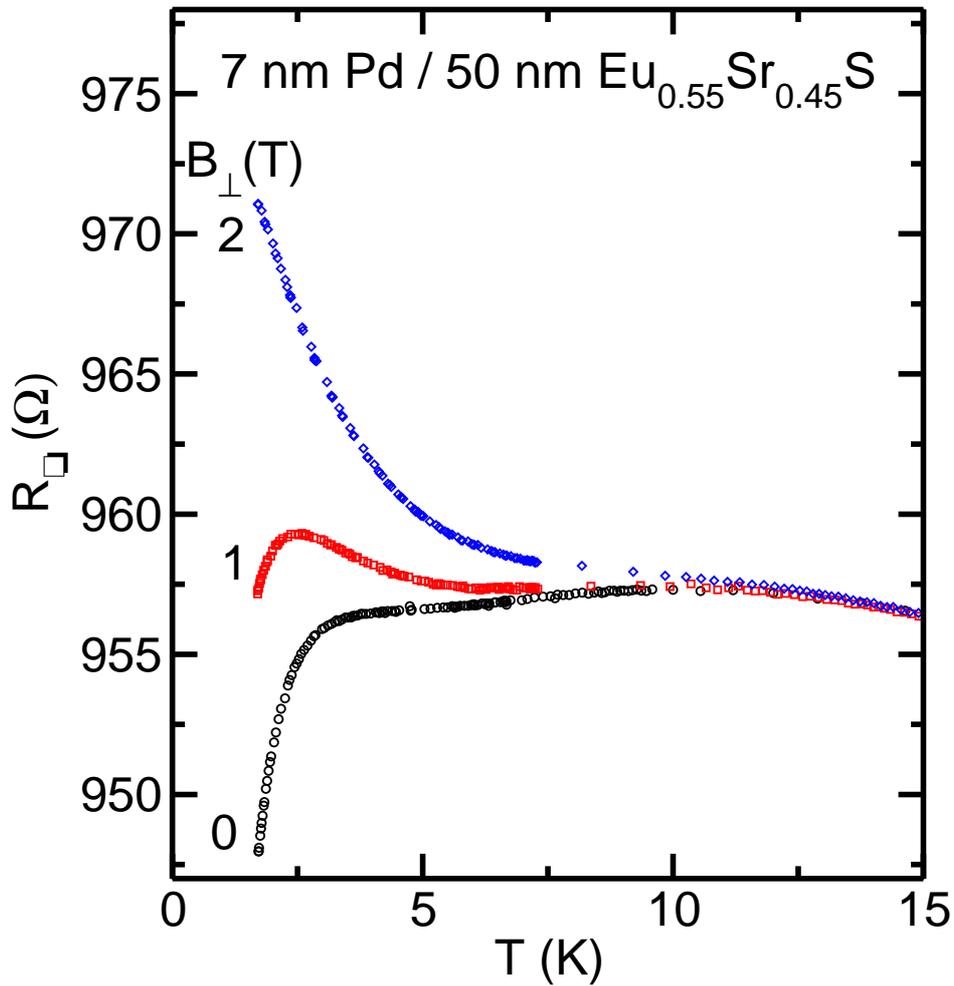


Abb. 7.3: Quadratwiderstand von 7 nm Pd auf 50 nm  $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{S}$  im senkrechten Magnetfeld: von unten nach oben 0, 1, 2 Tesl.

Beide Proben aus den Abbildungen 7.2 und 7.3 mit Konzentrationen  $x = 0$  und  $x = 0.55$  zeigen ein Widerstandsmaximum bei einer Temperatur  $T < 2.5$  K, wobei die Verschiebung  $T^*(B)$  für  $x = 0.55$  stärker ist im Vergleich zu  $x = 0$ . Dieses Verhalten könnte man dem Vorliegen lokalisierter magnetischer Momente (z.B. Eu) im Pd-Film zuschreiben. Eine weitere Möglichkeit für die Widerstandsabnahme wäre das Auftreten von Supraleitung bei tiefen Temperaturen. Zur Klärung dieser Frage wurden die Messungen zu Temperaturen  $T < 2.5$  K ausgedehnt.

### 7.3 Supraleitung in Pd-Schichten auf $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$

Der Quadratwiderstand  $R_{\square}$  der 7 nm Pd auf 50 nm SrS ( $x = 0$ ) Probe in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 7.4 gezeigt. Der Widerstand fällt zu tiefer Temperatur und nimmt den Wert Null unter 0.9 K an. Das bedeutet, dass der Palladium-Film auf SrS ein Supraleiter ist. Die Breite des Supraleitungssprungs beträgt etwa 0.1 K. Bei Anlegen eines senkrechten Magnetfeldes verschiebt sich  $T_c$  zu tiefen Temperaturen.

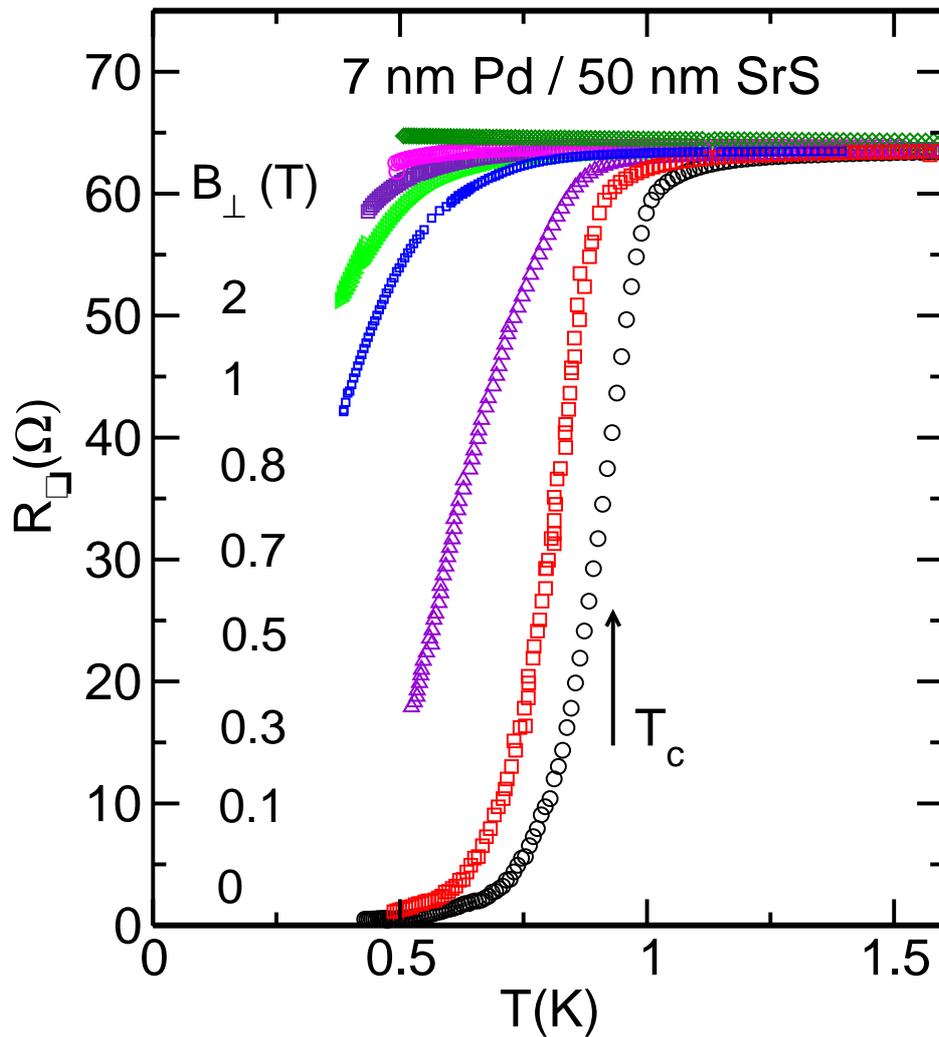


Abb. 7.4: Quadratwiderstand von 7 nm Pd auf 50 nm SrS im senkrechten Magnetfeld.

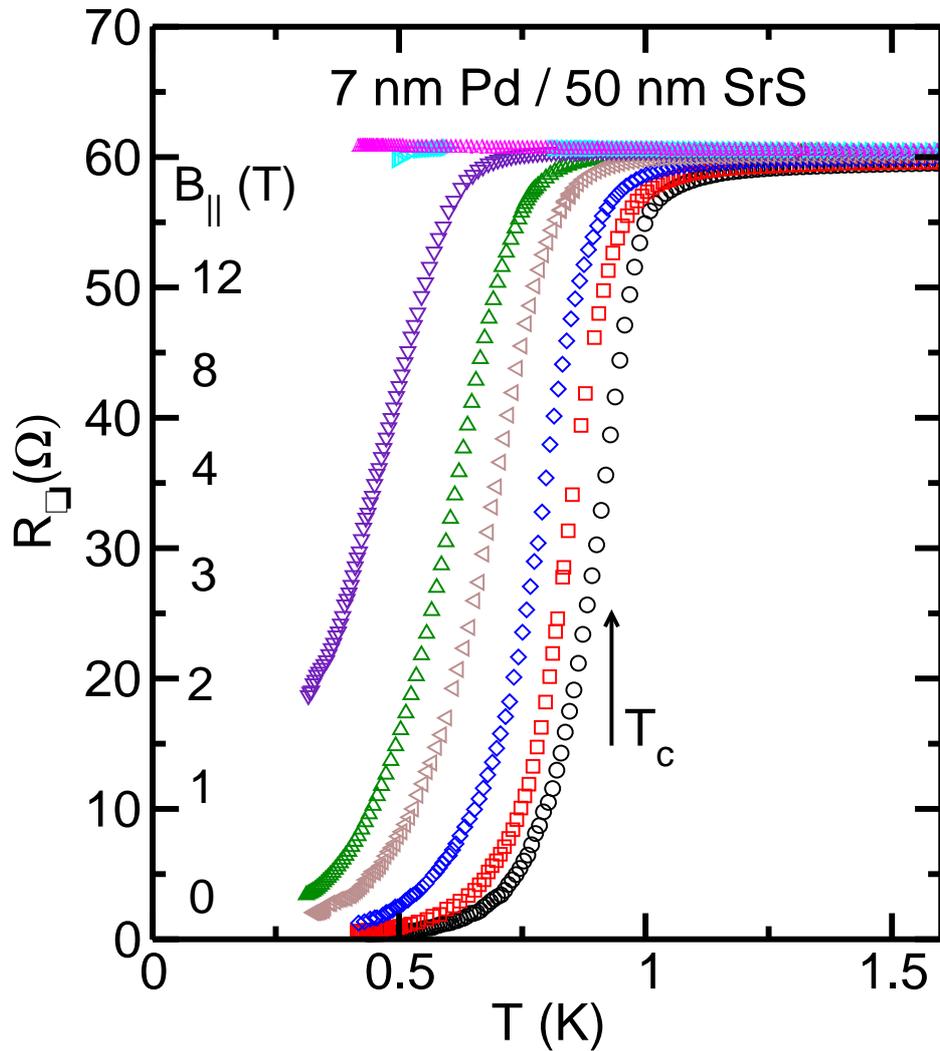


Abb. 7.5: Quadratwiderstand von 7 nm Pd auf 50 nm SrS im parallelen Magnetfeld.

Abbildung 7.5 zeigt den Quadratwiderstand  $R_{\square}(T)$  der gleichen Probe bei Anlegen eines parallelen Magnetfelds. Auch hier führt das Anlegen eines Magnetfelds zu  $T_c$ -Unterdrückung, wie für einen Supraleiter erwartet. In diesem Fall sind jedoch weit höhere Magnetfelder notwendig, um eine ähnlich große Verschiebung wie im senkrechten Feld zu erhalten. Dieses für einen dünnen Film mit  $d < \xi_{GL}$  charakteristische Verhalten des oberen kritischen Feldes  $B_{c_2}(T)$  zeigt Abbildung 7.6. Durch eine Serie von Widerstandsmessungen bei unterschiedlichen  $B$ -Feldern erhält man das Phasendiagramm  $B_c(T)$  für 7 nm Palladium auf SrS.

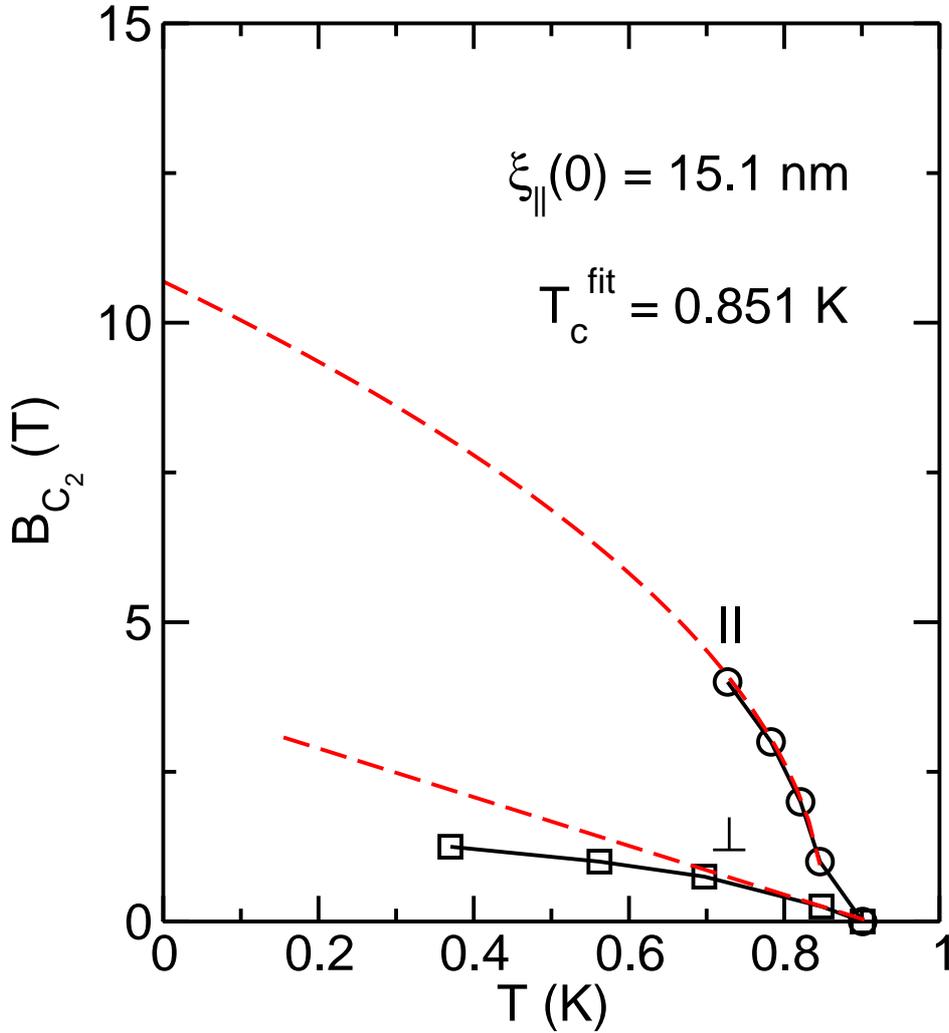


Abb. 7.6:  $B_{c_2}(T)$ -Kurven aus der Verschiebung des supraleitenden resistiven Übergangs im Magnetfeld (Abbildung 7.4 und 7.5) für die 7nm Palladium-Schicht auf 50 nm SrS-Probe.

Man erkennt, dass die konkave Krümmung der  $B_{c_2}(T)$ -Linie dem Ergebnis der BCS-Theorie entspricht. Große Unterschiede zwischen senkrechtem und parallelem  $B_{c_2}(T)$  können durch das nahezu vollständige Eindringen des parallelen Feldes in die dünne Pd-Schicht erklärt werden. Mit Hilfe der Beziehung:  $\frac{dB_{c_2\perp}}{dT}|_{T_c} = \frac{-\Phi_0}{2\pi\xi_{GL}^2(0)} \frac{1}{T_c}$  aus der Ginzburg-Landau-Theorie lässt sich aus dem senkrechten Feld die Kohärenzlänge  $\xi_{GL}$  bestimmen. Für  $x = 0$  ist die Kohärenzlänge  $\xi(0) = 18 \text{ nm}$ . Für den 2D Fall kann-

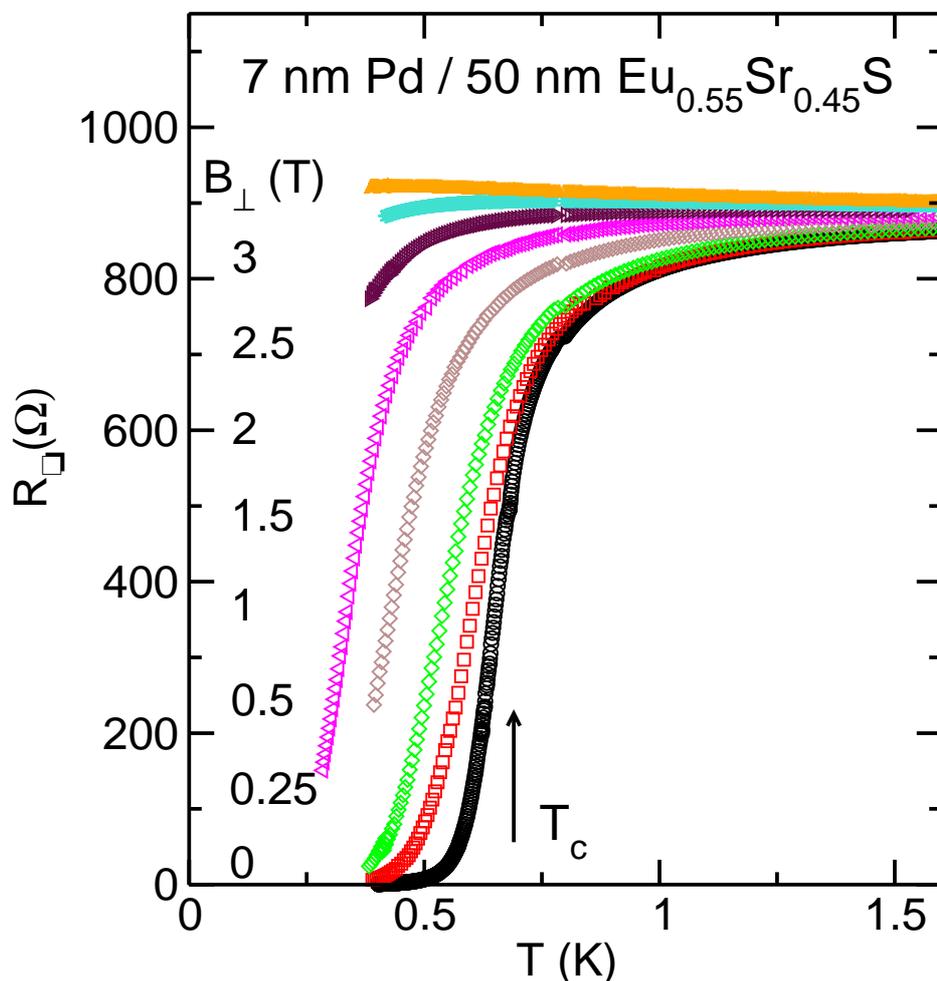


Abb. 7.7: Quadratwiderstand von 7 nm Pd auf 50 nm  $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{S}$  in senkrecht Magnetfeld.

te die Kohärenzlänge durch die Tinkham-Gleichung (Gl. 2.19) bestimmt werden (siehe Fitkurve in Abbildung 7.6). Aus dem Verlauf von  $B_{c_{2\parallel}}(T)$  für die 7 nm Pd / 50 nm SrS-Probe ergibt sich eine Kohärenzlänge von  $\xi_{\parallel}(0) = 15.1$  nm mit  $T_c^{fit} = 0.851$ .

Im folgenden wird die Konzentration  $x = 0.55$  betrachtet. Der Quadratwiderstand  $R_{\square}$  der 7 nm Pd / 50 nm  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Probe mit  $x = 0.55$  ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 7.7 gezeigt. Die Probe hat einen supraleitenden Übergang bei der Temperatur  $T_c = 0.6$  K. Die Breite von dem Supraleitungssprung ist etwa 0.1 T. Im senkrechten Magnetfeld (Abb. 7.7) wie im parallelen Magnetfeld (Abb. 7.8) verschiebt der Übergang zu tiefer Temperatur. Abbildung 7.9 zeigt das obere kritische Magnetfeld

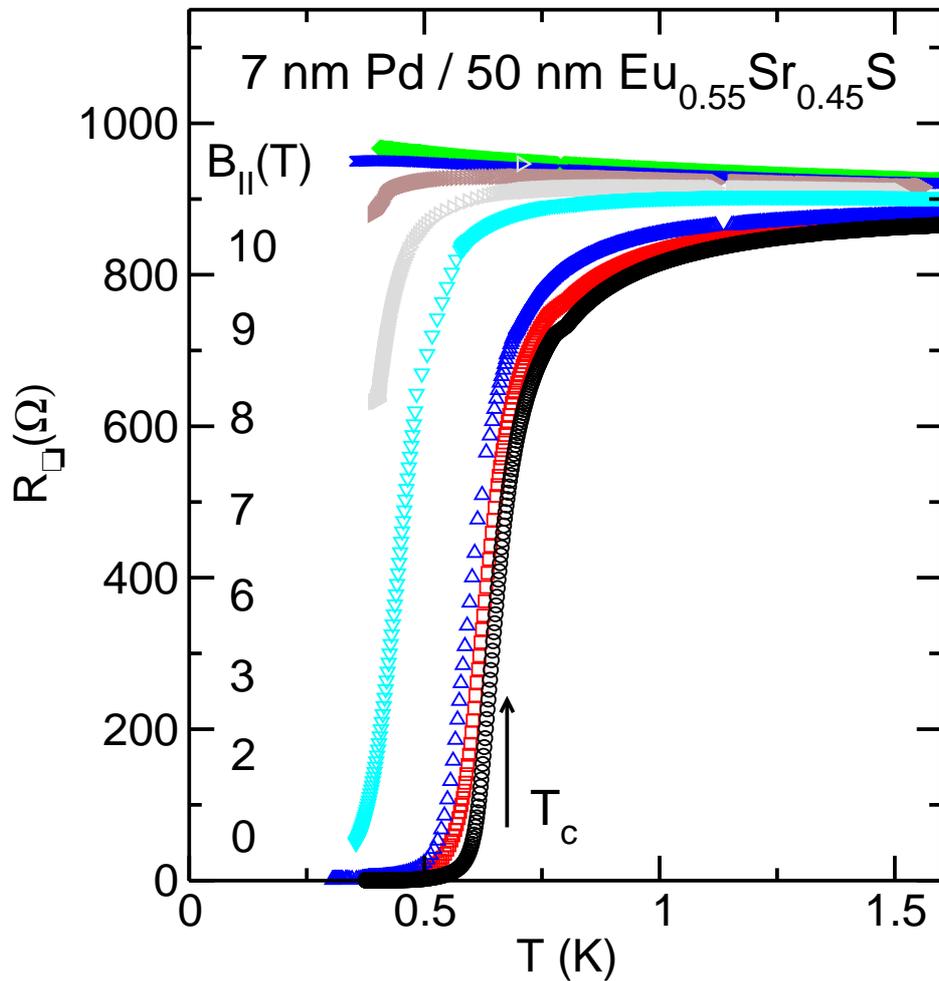


Abb. 7.8: Quadratwiderstand von 7 nm Pd auf 50 nm  $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{S}$  in parallelen Magnetfeld.

$B_{c_2}$  für diese Probe in Abhängigkeit von der Orientierung. Mit der Tinkham-Gleichung 2.19 bestimmt sich für die 7 nm Pd / 50 nm  $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{S}$ -Probe die Kohärenzlänge gleich  $\xi_{||}(0) = 14.8$  nm mit  $T_c^{fit} = 0.637$  K.

Zum Abschluss dieses Kapitels sollen einige Ergebnisse zur Supraleitung in den Pd/ $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Proben vorgestellt und im Rahmen der diskutierten Modelle zur Paarbrechungsstreuung und Supraleitung diskutiert werden. Ein vergleichbares Verhalten wie für  $x = 0$  und  $x = 0.55$ , wie es bisher vorgestellt wurde, konnte auch für  $x = 0.3$  und  $0.7$  beobachtet werden. Betrachtet man zuerst die Konzentrationsabhängigkeit von der Temperatur  $T_c$ .

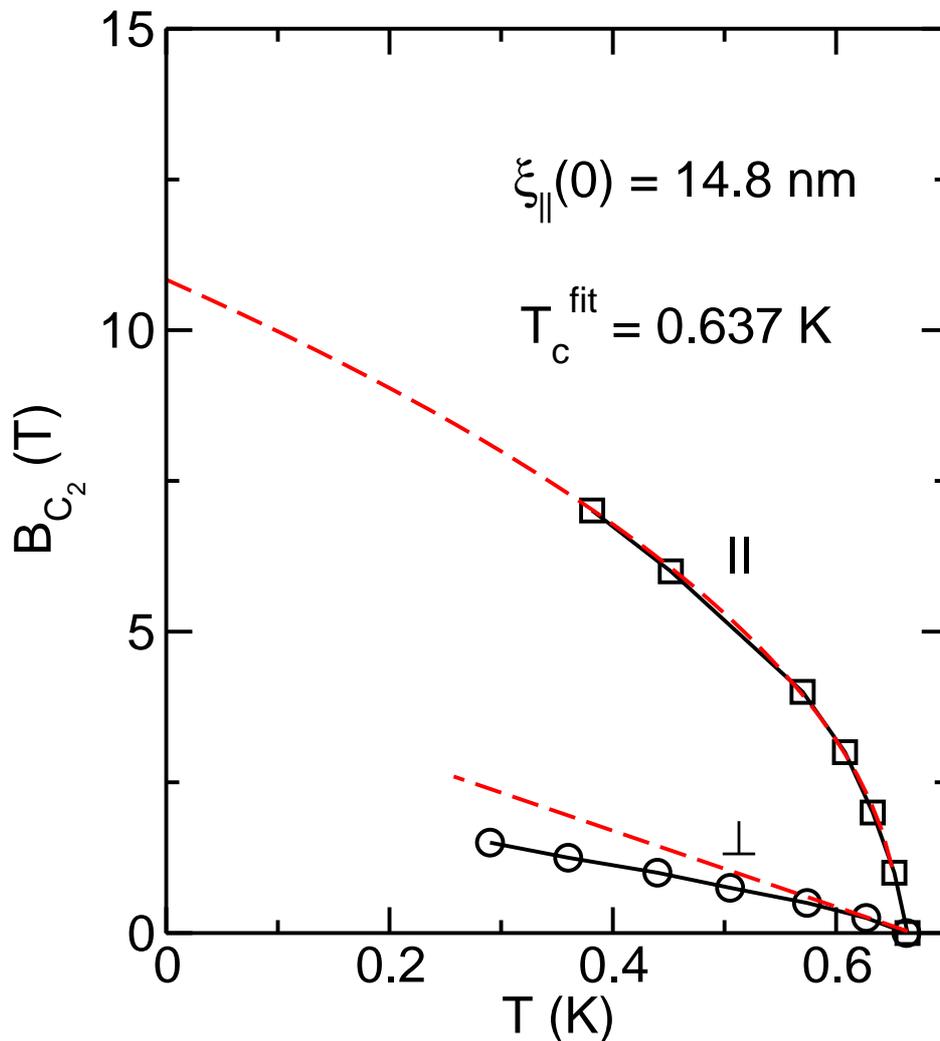


Abb. 7.9:  $B_{c_2}(T)$ -Kurven aus der Verschiebung des supraleitenden resistiven Übergangs (Abbildung 7.7 und 7.8) für die 7nm Palladium-Schicht auf 50 nm  $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{S}$ -Probe.

In Abbildung 7.10 ist das resultierende Phasendiagramm  $T_c(x)$  des  $\text{Pd} / \text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Systems für  $d_{\text{Pd}} = 7 \text{ nm}$  dargestellt. Aus der Abbildung kann man erkennen, dass die supraleitende Sprungtemperatur sich als Funktion der Konzentration im Bereich  $0 < x < 1$  stark ändert. Zur große Konzentration von  $x = 0$  bis  $x = 1$  fällt die Sprungtemperatur von  $T_c = 0.9 \text{ K}$  ab. Eine Pd-Schicht auf  $\text{EuS}$  ( $x = 1$ ) zeigt keinen Supraleitungssprung im Temperaturbereich bis 15 mK.

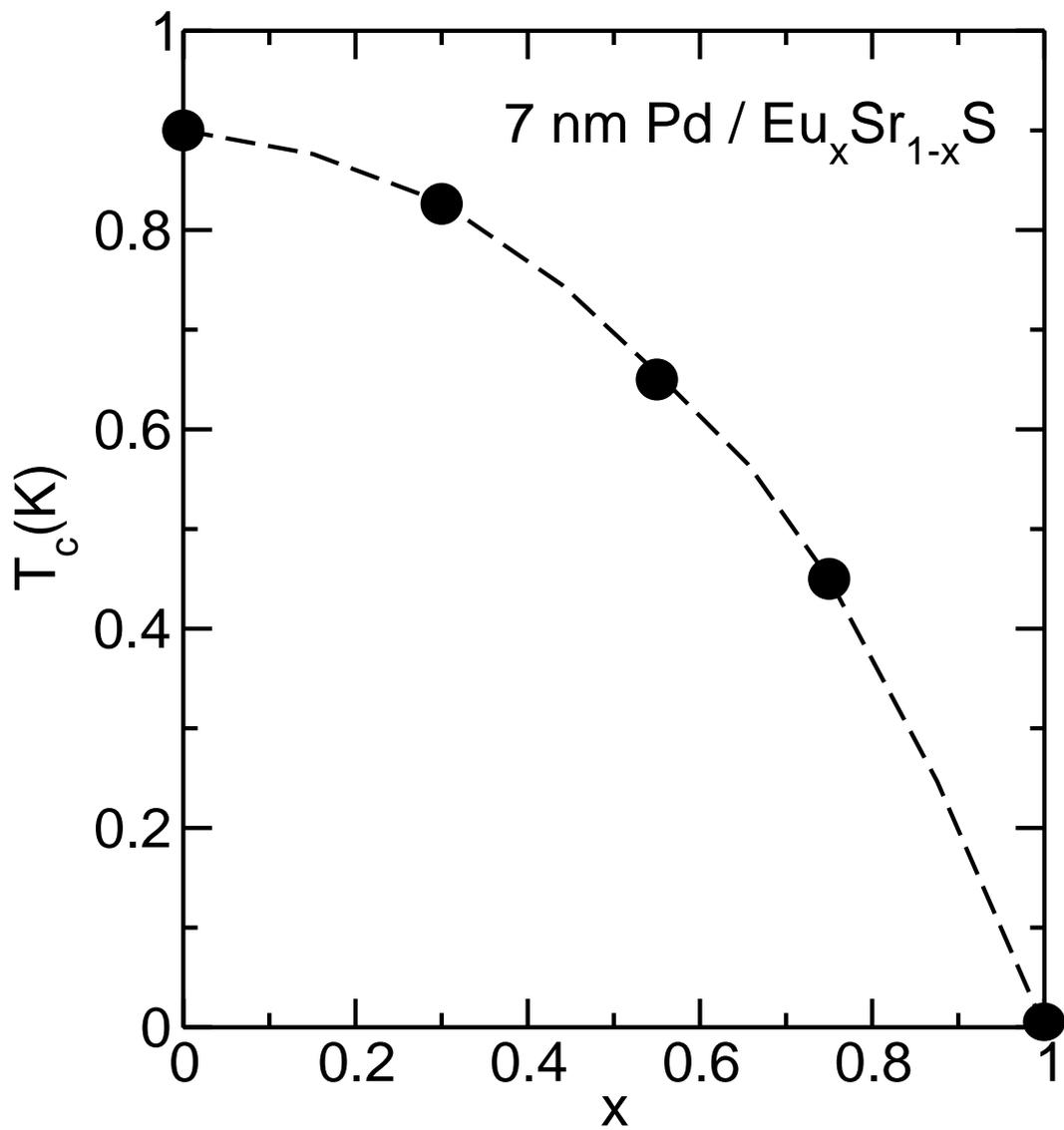


Abb. 7.10: Darstellung der  $T_C$ -Unterdrückung als Funktion der Konzentration  $x$ .

Mögliche Erklärungen für dieses Verhalten sind:

- a) Paarbrechung durch Kontakt mit magnetischem Halbleiter (z.B. GdN/NbN-Systeme) [19].
- b) Interdiffusion von Eu ins Palladium.

### 7.3.1 Einfluss struktureller Unordnung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Unordnung auf die Supraleitung in Palladium an einer 7 nm Pd / 50 nm SrS-Probe untersucht. Das Aufdampfen des Pd-Films auf SrS erfolgte in diesem Fall bei einer Substrattemperatur  $T_S = 77$  K. Der Quadratwiderstand von 7 nm Pd ist  $R_{\square}(T_S = 77 \text{ K}) = 300 \text{ } \Omega$  (siehe Abbildung 7.11). Für die bei RT hergestellte Probe ist  $R_{\square}(T_S = 330 \text{ K}) = 60 \text{ } \Omega$ .

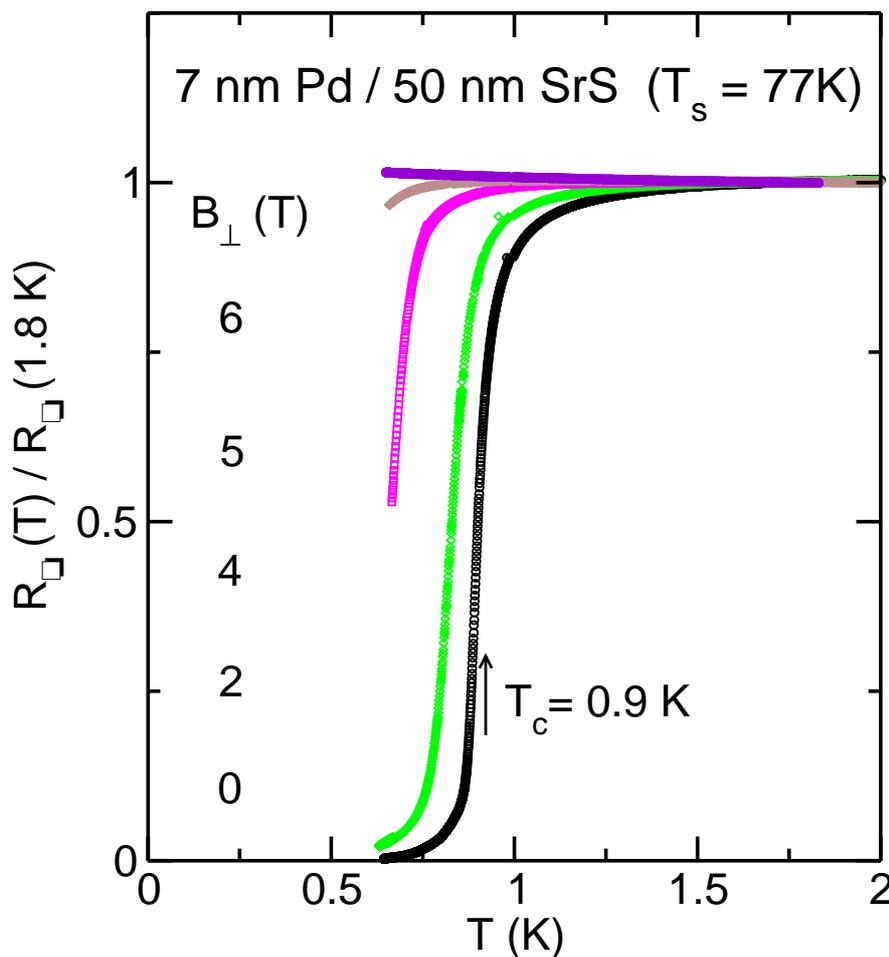


Abb. 7.11: Normierter Quadratwiderstand von 7 nm Pd auf 50 nm SrS in senkrecht  $B$ -Feld. Herstellung bei einer Substrattemperatur  $T_S = 77$  K.

D.h. durch das Aufdampfen bei 77 K wurde der Restwiderstand der Pd-Schichten um das Fünffache vergrößert. In beiden Fällen liegt die Übergangstemperatur bei  $T_c = 0.9$  K. Das heißt, die Unordnung hat hier keinen erkennbaren Einfluss auf die Sprung-

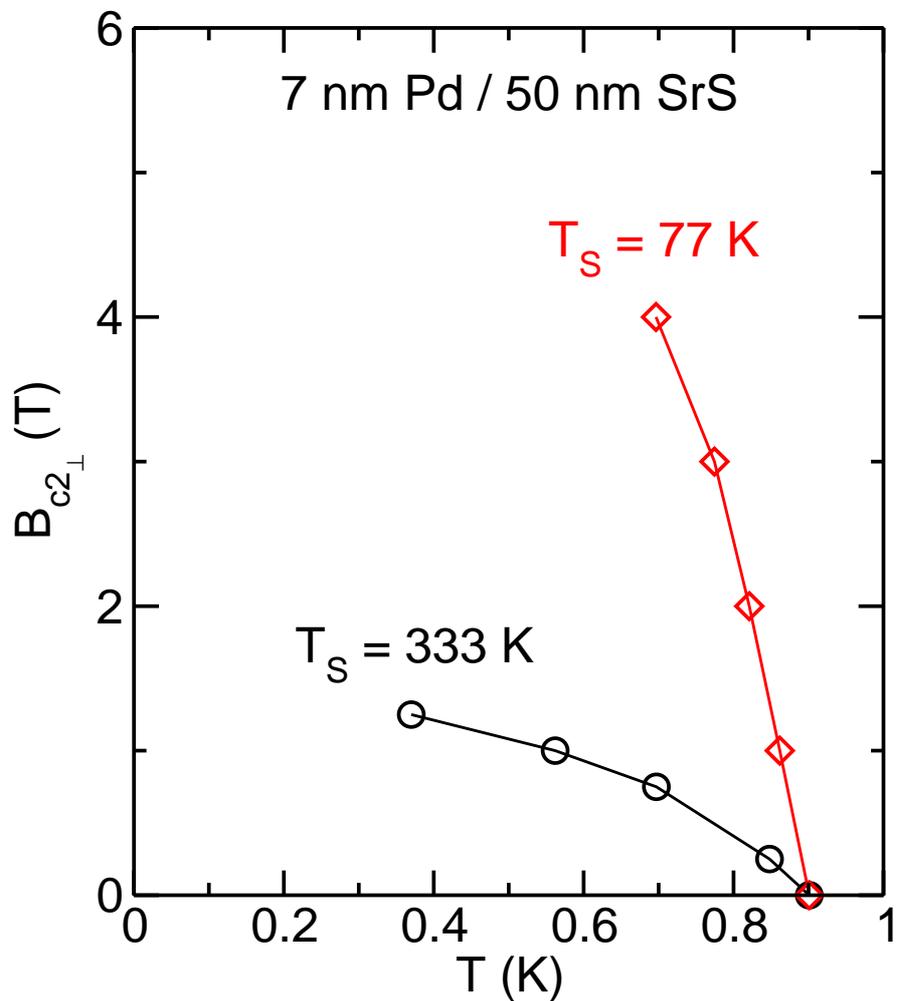


Abb. 7.12: Bestimmung der  $B_{C_2}(T)$ -Kurven aus der Verschiebung des supraleitenden resistiven Übergangs (Abbildung 7.7 und 7.11) für die 7 nm Palladium-Schicht auf 50 nm SrS hergestellt bei Substrattemperaturen  $T_S = 77$  K und 330 K.

temperatur.

Das kritische Magnetfeld der ungeordneten Probe ist zweimal größer als das der bei RT hergestellten Probe aufgrund der Abnahme der freien Weglänge  $\ell_{el}$  und damit der Kohärenzlänge  $\xi_{\parallel}(0) = 10.2$  nm (Abbildung 7.12).

Eine bei der Substrattemperatur  $T_S = 600$  K hergestellte Probe zeigt dagegen keine Supraleitung.

## 7.4 Magnetowiderstand

In Kapitel 2.2 wurden Quantenkorrekturen zum Widerstand beschrieben. Diese Beiträge dominieren zu tiefen Temperaturen. Durch die Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes wird die Zeitumkehrinvarianz der Streusequenzen zerstört, indem die Wellenfunktionen der zueinander zeitumkehrten Partialwellen durch das Vektorpotential entgegengesetzte Phasenverschiebungen erfahren, deren Größe von der eingeschlossenen

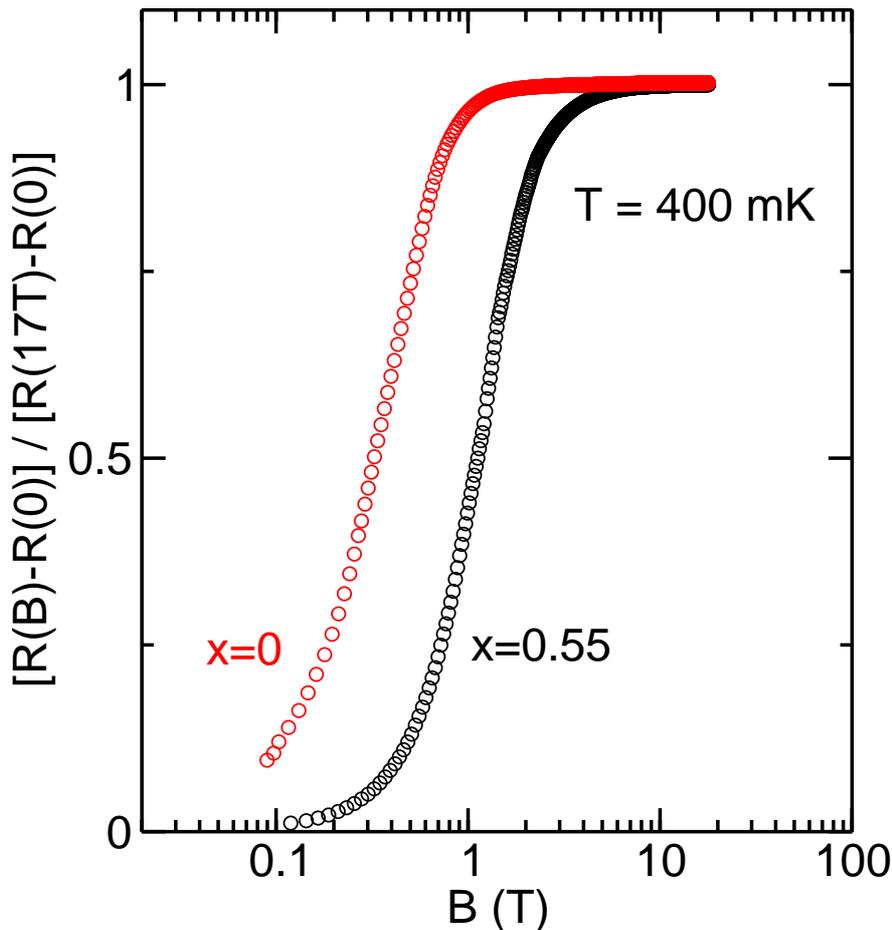


Abb. 7.13: Normierter Widerstand von 7 nm Pd / 50 nm  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Proben mit den Konzentrationen  $x = 0$  und  $x = 0.55$  in Abhängigkeit vom B-Feld.

Fläche der Wege abhängt. Dadurch wird die Phasenkohärenz gestört, die Interferenzfähigkeit gemindert und die *schwache (Anti-) Lokalisierung* (W(A)L) in ihrer Wirkung abgeschwächt und bei ausreichend großen Feldern sogar vollständig unterdrückt. Dies führt in Proben ohne Spin-Bahn-Streuung zu einem negativen Magnetowiderstand und

in Proben mit Spin-Bahn-Sreuung zu einem positiven Magnetowiderstand bei kleinen Magnetfeldern.

Die Analyse der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und *schwachen (Anti-) Lokalisierung* ist durch das Auftreten der Supraleitung erheblich erschwert. Für einige der untersuchten Pd-Schichten auf  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  mit den Konzentrationen  $x = 0$  und  $x = 0.55$  zeigt Abbildung 7.13 den Magnetowiderstand bei der Temperatur  $T = 0.4$  K. Die Messungen sind auf den Wert bei  $B = 0$  normiert. Der Kurvenverlauf wird durch Supraleitung und den Einfluss der WAL (bis 1 T) bestimmt. Letztere lässt sich allerdings nicht direkt nachweisen. Mit zunehmendem  $B$ -Feld wird die WAL mehr und mehr unterdrückt. Bei höherem  $B$ -Feld ( $B > 2$  T) beobachtet man nur Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Das heißt Unordnung führt zu einer langsameren diffusiven Bewegung der Elektronen, die die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung nicht mehr gegenseitig abschirmen können. Unsere Kurven des Widerstands zeigen die erwartete Abhängigkeit  $\sim \ln B$ .

## 7.5 Hall-Effekt

Zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration wurde der Hall-Effekt von 7 nm Pd auf 50 nm  $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{S}$  gemessen.

Der Hall-Effekt tritt in Leitern und Halbleitern auf, die sich in einem zum Stromfluss senkrechten Magnetfeld befinden. Die Ladungsträger werden durch die Lorentzkraft in dem Magnetfeld abgelenkt. Die Richtung der Ablenkung hängt davon ab, ob die Majoritätsladungsträger Löcher oder Elektronen sind (Abb.7.14). Die Teilchen werden solange abgelenkt, bis ein Gleichgewicht zwischen der Lorentz-Kraft und dem von den abgelenkten Teilchen entstandenen elektrischen Feld herrscht.

$$F_{\text{Lorentz}} = e \cdot v_x \cdot B_z = e \cdot E_y = F_{\text{El.Feld}} \quad (7.1)$$

Ist dieses eingetreten, so kann der Strom ungehindert in  $x$ -Richtung fließen. Die Spannung des elektrischen Feldes nennt man die Hall-Spannung. Sie ist proportional zur Stärke des Magnetfeldes. Mit der Stromdichte  $j = -n \cdot e \cdot v_F$  folgt für das  $E$ -Feld und die Hall-Konstante  $R_H$ :

$$E = -\frac{1}{ne} \cdot j \cdot B = -R_H \cdot j \cdot B \quad (7.2)$$

wobei  $R_H = \frac{1}{ne}$  im Falle freier Elektronen.

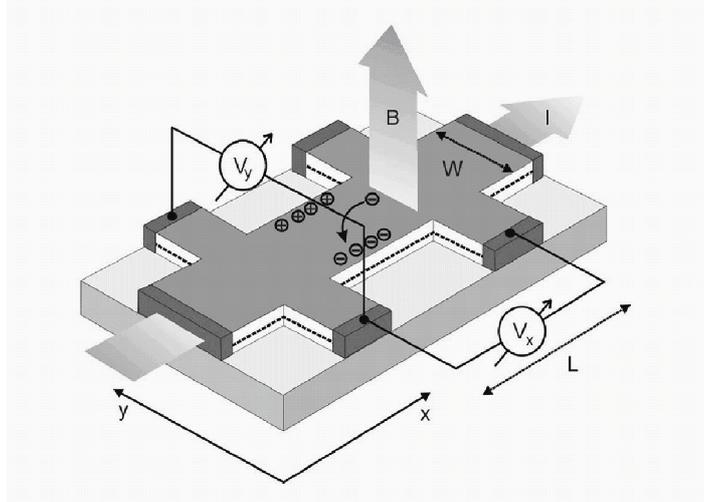


Abb. 7.14: Anordnung zur Messung des Hall-Effekts.

Für die Hall-Spannung ergibt sich:

$$U_{Hall} = w \cdot E = -w \cdot j \cdot B \cdot R_{Hall} = -\frac{wdj}{d} \cdot B \cdot R_{Hall} = -\frac{I}{d} \cdot B \cdot R_{Hall} \quad (7.3)$$

Und daher ist die Hall-Konstante durch

$$R_{Hall} = \frac{U_{Hall} \cdot d}{B \cdot I(\pm)} \quad (7.4)$$

gegeben, wobei  $d$  die Schichtdicke und  $I(\pm)$  den Strom durch die Schicht bezeichnet.

Alle Messungen wurden mit dc-Technik durchgeführt, da hier die Bestimmung des Vorzeichens von  $R_{Hall}$  sehr leicht möglich ist. Das Standardverfahren zur Bestimmung von  $R_{Hall}$  besteht darin, bei konstanter Temperatur die Hall-Spannung als Funktion des Magnetfelds zu vermessen und aus der Steigung den Hall-Koeffizienten zu bestimmen (Abbildung 7.15).

Liegt die Fermigrenze weit in der oberen Bandhälfte, so wird das Vorzeichen von  $R_{Hall}$  positiv und man bezeichnet den Leitungsmechanismus als Löcherleitung.

Im vorliegenden Fall ergibt sich die Konzentration der Löcher  $n = 2.1 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$ . Der Literaturwert für Palladium liegt in Bereich  $(6-8) \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$  [20, 21] und ändert das Vorzeichen bei der Schichtdicke  $< 15 \text{ nm}$  [22].

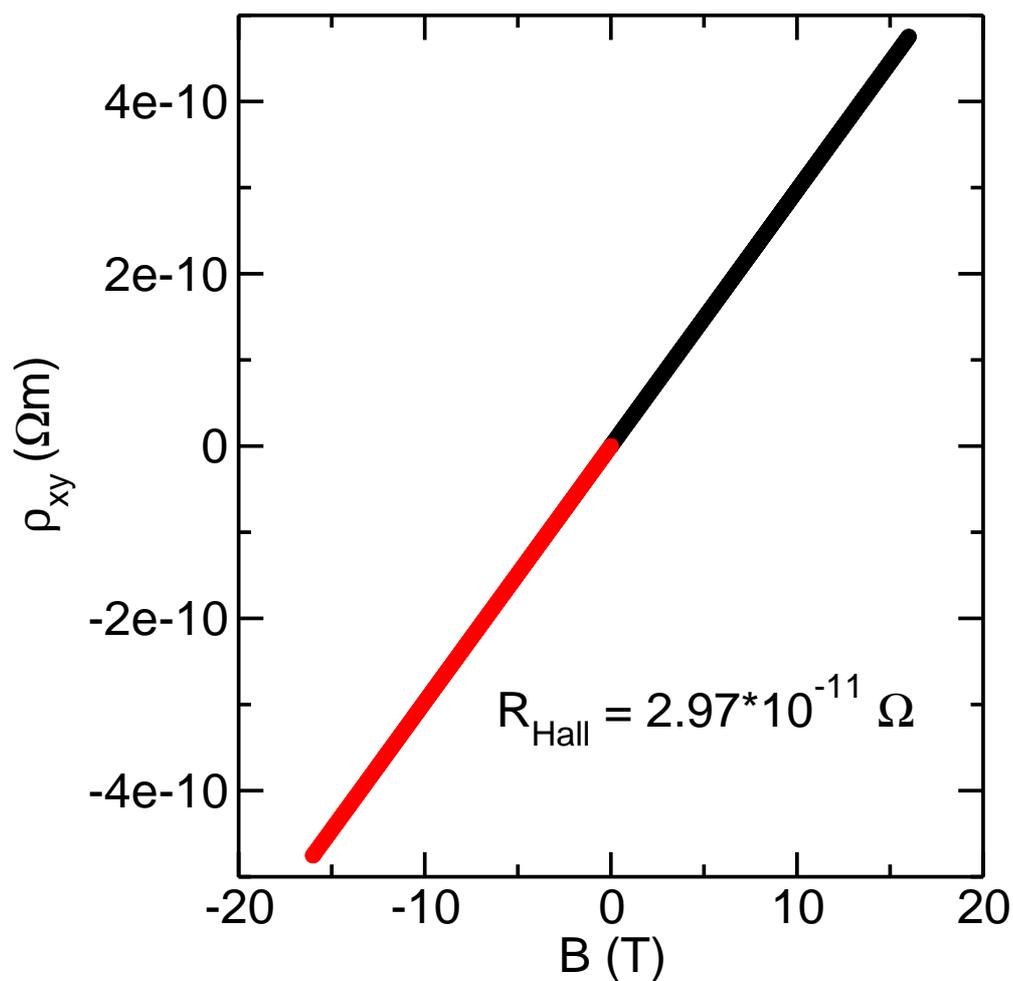


Abb. 7.15: Hall-Spannung  $U_{xy}$  gemessen an einer 7 nm Pd / 50 nm SrS-Probe bei 2 K. Das Diagramm zeigt den Hall-Widerstand  $\rho_{xy} = B/(ne)$  als Funktion des Magnetfelds bei unterschiedlicher Magnetfeldrichtung.

## 7.6 Feldeffekt

Der letzte Punkt dieser Arbeit betrifft den Versuch der Modulation der Ladungsträgerdichte [23] in Pd-Schichten und damit der Supraleitung durch Anlegen eines elektrischen Feldes.

### 7.6.1 Theorie des elektrischen Feldeffekts

In Abb 7.16 ist der prinzipielle Aufbau für einen supraleitenden Feldeffekttransistor dargestellt. Die über einen Isolator angelegte Gate-Spannung modifiziert die Transporteigenschaften der Kanalregion zwischen Source- und Drainelektrode. Gate und Kanal bilden dabei einen Plattenkondensator, dessen elektrisches Feld den Transport (Ladungsträgerdichte) im Kanal beeinflusst und damit die supraleitende Sprungtemperatur  $T_c$ , der Drain-Source Widerstand  $R_{DS}$  und die kritische Stromdichte  $j_C$  verändert werden können.

Der Feldeffekt in Supraleitern stützt sich auf die These, dass die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem angelegten Feld und den freien Ladungsträgern die Ladungsträgerdichte  $n$  direkt beeinflusst, wie dies im Thomas-Fermi-Modell beschrieben wird [24–26]. Das veränderte  $n$  beeinflusst den supraleitenden Ordnungsparameter und führt somit zu den beobachteten Feldeffekten.

Aus der Geometrie des Feldeffekttransistors können wir das Eindringen des elektrischen Feldes parallel zur  $z$  - Richtung durch die eindimensionale Poisson-Gleichung beschreiben [27]:

$$\frac{d^2V(z)}{dz^2} - \frac{\delta\rho(z)}{\varepsilon_k \cdot \varepsilon_0} = 0 \quad (7.5)$$

Dabei ist  $\varepsilon_k$  die Dielektrizitätszahl des Kanalmaterials (Pd),  $\varepsilon_0$  die elektrische Feldkonstante und  $V(z)$  das lokale elektrostatische Potential. Die Abweichung der normalleitenden Ladungsträgerdichte  $\rho(z)$  vom Gleichgewichtswert  $\rho(0)$  wird beschrieben durch:

$$\delta\rho = \rho(z) - \rho(0) = e^2 \cdot N(0) \cdot V(z) \quad (7.6)$$

wobei  $N(0)$  die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante ist und  $e$  die Elementarladung beschreibt. Damit läßt sich der Potentialverlauf als ein exponentieller Abfall im Kanal beschreiben:

$$V(z) = V(0) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{el}}\right) \quad (7.7)$$

Für den supraleitenden Zustand gilt die Lösung der Poisson-Gleichung in dieser Form allerdings nur bedingt, denn die feldinduzierte Änderung des supraleitenden Ordnungsparameters  $\Psi(n,z)$  ist weitaus komplizierter, als für die exponentielle Lösung in Gleichung 7.8 angenommen. Nichtlokale Effekte, wie zum Beispiel die Diffusion von Quasiteilchen oder Inhomogenitäten des Films, die Grenzflächen von Filmen oder Heterostrukturen eingeschlossen, beeinflussen die Ladungsträgerdichte  $n(z)$  und die supraleitende Sprungtemperatur  $T_c(z)$  in einer nichlokalen Weise. Die elektrostatische Abschirmlänge  $\lambda_{el}$  in Gleichung 7.8 ist die charakteristische Größe des exponentiellen Abfalls.

$$\lambda_{el} = \sqrt{\frac{\varepsilon_k \cdot \varepsilon_0}{e^2 \cdot N(E_F)}} \quad (7.8)$$

Multipliziert man  $\lambda_{el}$  mit der Kanaloberfläche, so erhält man näherungsweise den Anteil des Kanalvolumens, der durch das angelegte Feld beeinflusst werden kann. Aus dieser Betrachtung folgt dann unmittelbar, dass das vom Feld modulierbare Kanalvolumen einen ausreichenden Anteil des Gesamtvolumens des Kanals betragen muss, um einen möglichst großen Feldeffekt zu erzielen. Für die Herstellung der Feldeffektstrukturen bedeutet dies, dass die Dicke der supraleitenden Schicht mit  $\lambda_{el}$  vergleichbar sein muss. Außerdem, ist die feldinduzierte Änderung der Ladungsträgerdichte  $\Delta n/n$  von Interesse. Diese kann als Änderung der Flächenladungsdichte, gemittelt über die Kanal Dicke  $d$ , angesehen werden und ist gegeben durch [28]:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\varepsilon_D \cdot \varepsilon_0 \cdot E}{e \cdot n \cdot d} \quad (7.9)$$

mit der Anzahldicke der Ladungsträger des Kanalmaterials  $n$ , der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon_D$  des Dielektrikums ( $\text{SiO}_2$ ) und der über dem Isolator angelegten elektrischen Feldstärke  $E$ . Daraus folgt unmittelbar, dass die maximale Änderung der Ladungsträgerdichte  $\Delta n_{MAX}$  von der Durchbruchfeldstärke  $E_{DB,D}$  der Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_D$  und der Dicke  $d$  des Isolatormaterials abhängt:

$$\Delta n_{MAX} \propto \frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2} \cdot E_{DB,D}}{d_{\text{SiO}_2}} \quad (7.10)$$

wobei  $d_{\text{SiO}_2}$  die Dicke der Isolationsschicht ist.

Für die Auswahl eines geeigneten Isolatormaterials zur Erzielung hoher Feldeffekte ist also unter anderem eine hohe Dielektrizitätszahl notwendig. Außerdem ist aus den Gleichungen ersichtlich, dass die Ladungsträgerdichte klein und die Dielektrizitätszahl des Kanalmaterials möglichst groß sein sollen, um hohe Werte für  $\frac{\Delta n}{n}$  zu erhalten.

## 7.6.2 Feldeffekt von Pd auf $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{S}$

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Feldeffektmessungen an FET-Strukturen [29] mit Palladium (Abbildung 7.16) vorgestellt. Die Messungen des Widerstands wurden in Vierpunktgeometrie durchgeführt. Das Anlegen der Spannung zur Modulation der Ladungsträgerdichte wurde mit einem Keithley 2182 und Keithley 6221 realisiert. Dies hatte den Vorteil, dass die durch die Isolatorschicht fließenden Leckströme gleichzeitig gemessen werden konnten. Die Ladungsträger in der Pd-Kanalschicht sind locharzig (siehe Kapitel 7.6), so dass dem Kanal durch Anlegen einer positiven Gatespannung an den in Abbildung 7.16 gezeigten Meßaufbau Löcher entzogen werden und somit die Leitfähigkeit abnimmt und der Widerstand entsprechend ansteigt. Man spricht in diesem Fall vom *Verarmungsmodus*. Bei negativen Spannungen befindet sich der Kanal im *Anreicherungsmodus* und deshalb nimmt der Widerstand entsprechend ab [29].

Für die hier vorgestellten Messungen wurden für verschiedene Gatespannungen  $U_{GS}$  vollständige  $R_{DS}(T)$ -Kurven des Kanals aufgenommen. In Abb. 7.17 ist der temperaturabhängige Verlauf des Kanalwiderstands einer 7 nm dicken Pd-Schicht innerhalb einer FET-Struktur für verschiedene Gatespannungen zwischen 40 V und -10 V gezeigt.

Für eine negative Gatespannung von  $U_{GS} = -10$  V wird eine Änderung der  $R_{DS}(T)$ -Kurve beobachtet. Die SL-Sprungtemperatur ändert sich nicht. Bei Anlegen einer positiven Gatespannung beobachtet man einen systematischen Anstieg des Widerstandes bei tiefsten Temperaturen, d.h. es liegt keine vollständige Supraleitung mehr vor. Die schwarze Linie kennzeichnet die Nullfeldmessung, die einen supraleitenden Sprung zeigt. Für  $T > 1$  K wurden alle in Abb. 7.17 dargestellten Kurven im Nullfeld gemessen und fallen deshalb aufeinander. Bei Anlegen des elektrischen Feldes für  $T \approx 0.6$  K springen diese dann auf den jeweiligen Spannungsast und zeigen für diesen Temperaturbereich eine schwache Feldabhängigkeit. Für den gesamten Temperaturbereich ist der Kanalwiderstand im *Verarmungsmodus* ( $U_{GS} > 0$ ) größer und im *Anreicherungsmodus* ( $U_{GS} < 0$ ) kleiner als der entsprechende Wert im Nullfeld.

Wird die Übergangstemperatur  $T_c$  definiert als  $T(R_{1/2})$ , wobei  $R_{1/2}$  dem halben Wert zwischen dem minimalen Wert und maximalen Wert von  $R_{DS}$  entspricht, so ist  $T_c$  unabhängig von  $U_{GS}$ . Allerdings verändert sich der Kurvenverlauf von  $R_{DS}(T < 0.6$  K) drastisch mit der angelegten Gatespannung. So steigt der Kanalwiderstand für  $U_G > 0$  V mit wachsender Spannung steil an, wohingegen  $R_{DS}(T)$  für negative Spannungen fast keine Temperaturabhängigkeit zeigt. Dies bedeutet, dass durch Anlegen der verschiedenen Gatespannungen der Kurvenverlauf und somit die Transporteigenschaften der dünnen Pd-Schicht zwischen einem normalleitenden und einem supraleiterähnlichen Verhalten hin- und her geschaltet werden können.

a



p -Typ Si(111)  $1 \times 2$  cm

b



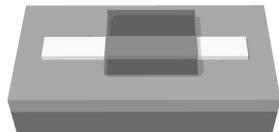
50 nm  $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{S}$

c



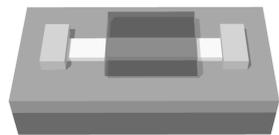
7 nm Pd-Film auf  
 $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{S}$  Breite  $w =$   
1mm, Länge  $L = 12$  mm

d



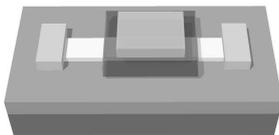
30 nm  $\text{SiO}_2$  (Isolator)

e



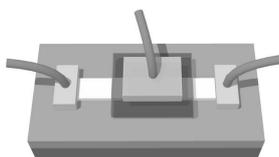
15 nm Pd-Kontakte (Drain-  
Source)  $T_s = 300$  K

f



15 nm Pd (Gate)  $T_s = 300$  K

g



Kontaktierung mit Cu-  
Drähten.

Abb. 7.16: Schematischer Aufbau eines p-Typ Feldeffekttransistors.

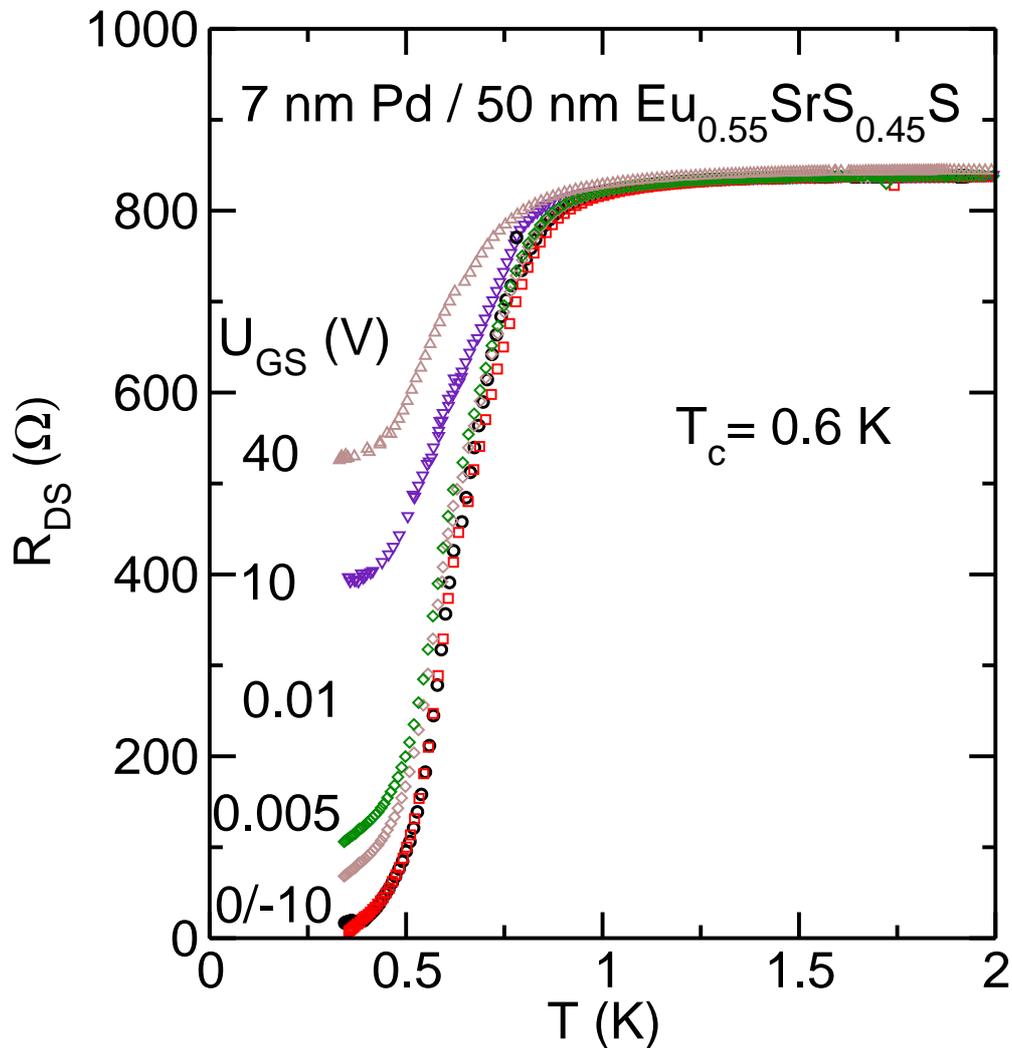


Abb. 7.17: Temperaturabhängiges Verhalten des Kanalwiderstands bei verschiedenen Gatespannungen.

In Abbildung 7.18 ist das  $R_{DS}(U_G)$ -Verhalten für Temperaturen des supraleitenden Übergangs dargestellt (d.h.  $T = 0.3$  K und  $1.75$  K). Für Temperaturen unterhalb des Übergangs ( $T_c = 0.6$  K) variiert  $R_{DS}$  um mehr als eine Größenordnung. Für  $U_G < 0$  ist die Sättigung der Löcherdichte im Kanal deutlich zu erkennen. Die Starke Asymmetrie der Kurven für positive und negative  $U_{GS}$  ist nicht leicht zu verstehen. Für  $T = 1.75$  K ist  $R_{DS}$  nahezu unabhängig von  $U_{GS}$ . Bei genauerer Analyse ist ein 1% - Anstieg von  $R_{DS}$  mit  $U_{GS}$  festzustellen, was mit der Analyse im *Verarmungsmodus* kompatibel ist.

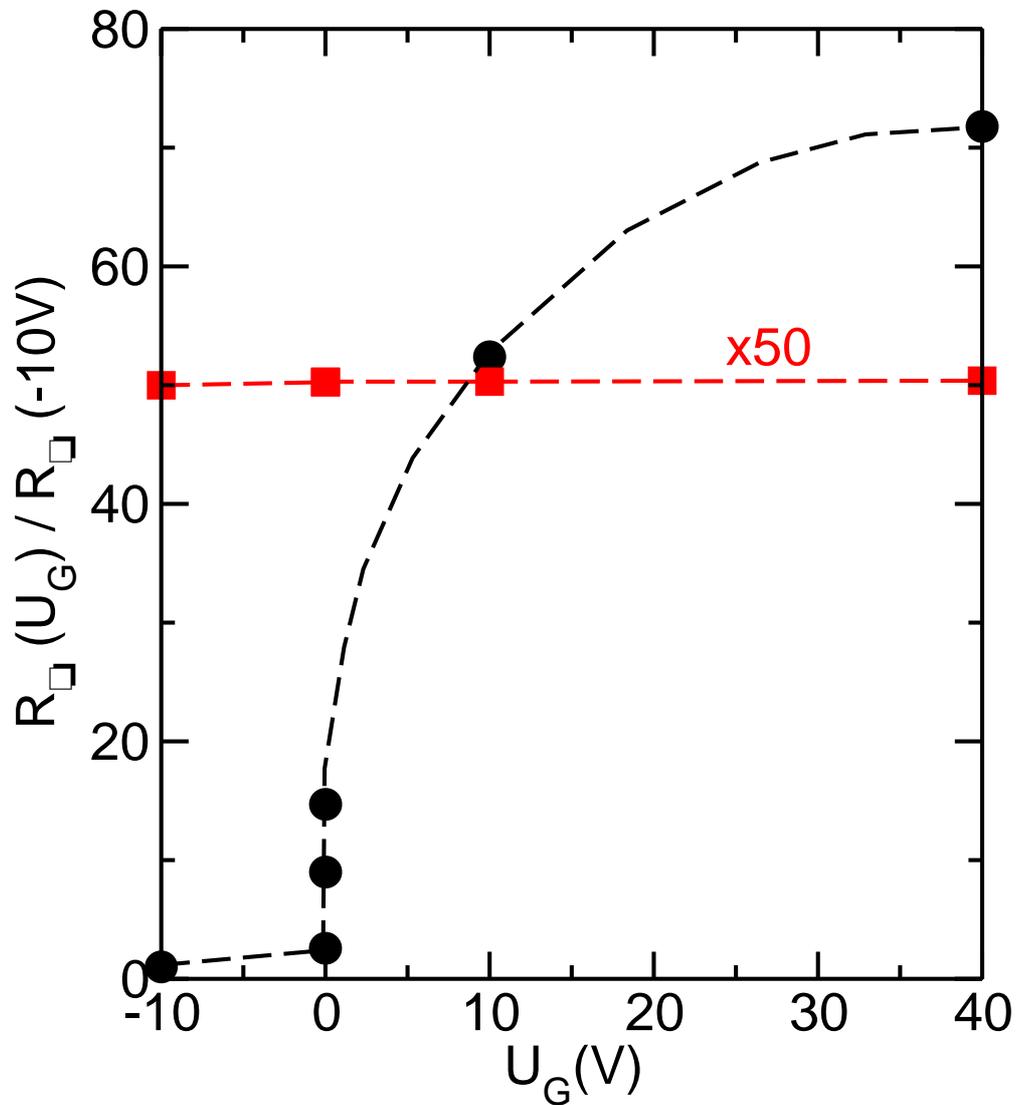


Abb. 7.18: Modulation des Widerstandes einer dünnen Pd Schicht durch die angelegte Gatespannung bei Temperaturen unter- und oberhalb des supraleitenden Übergangs. Die Quadrate zeigen  $R_{DS}(U_G)$  bei  $T = 1.7$  K, die Punkte beschreiben den Verlauf bei  $T = 0.3$  K.

Aus der Modulation des Kanalwiderstands kann man die Ladungsträgerdichte abschätzen. Aus Gleichung 7.10 folgt:

$$\frac{\Delta n}{U_G} = \frac{\varepsilon_{D_{SiO_2}} \cdot \varepsilon_0}{e \cdot d_{SiO_2} \cdot d_{Pd}} \quad (7.11)$$

Dabei wurde für die 30 - nm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht eine Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_{D_{SiO_2}} = 3.9$  angenommen und außerdem die Kanaldicke (Pd-Schichtdicke) aus der Aufdampfrate und -zeit zu  $d_{Pd} = 7$  nm berechnet.

Mit Hilfe des Ein-Band-Modells des freien Elektronengases kann man annehmen, dass die relative Änderung der Ladungsträgerdichte proportional zur relativen Änderung des Kanalwiderstands ist:

$$\frac{\Delta R_{DS}}{R_{DS}} = \frac{\Delta n}{n} \quad (7.12)$$

Aus der Modulation des Kanalwiderstands in Abbildung 7.17 kann man damit die Ladungsträgerkonzentration zu  $n = 2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  bestimmen. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert, den man bei Hall-Effekt-Messungen an 7 nm Pd-Filmen findet.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die Frage nach einer möglichen Änderung des elektronischen Transports in einem Metall (Pd) in Kontakt mit einem magnetischen Halbleiter oder - bei tiefen Temperaturen - Isolator. Dazu wurden dünne Pd-Schichten auf  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  hergestellt, charakterisiert und ihre elektronischen Transporteigenschaften bei tiefen Temperaturen untersucht. Die Änderung der Konzentration  $x$  erlaubt hierbei die Variation der magnetischen Eigenschaften des  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  Substrats in Kontakt mit Pd. Sowohl die 50-nm dicken  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Schichten auf Si(111)-Substraten als auch die darauffolgende Pd-Schicht wurden durch Elektronenstrahlverdampfung im Ultrahochvakuum (UHV) hergestellt.

Zunächst erfolgte eine Charakterisierung der  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Schichten für verschiedene Konzentrationen  $x$ . Die Röntgenstrukturanalyse zeigt ein epitaktisches Wachstum der in [111]-Richtung bei Substrattemperaturen  $T_s = 820^\circ\text{C}$  wobei die Konzentrationsabhängigkeit des Gitterparameteres  $a(x)$  dem Verhalten des Volumenmaterials entspricht. Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften erfolgte mittels Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen. Die erhaltenen Kenngrößen Curietemperatur und Spinglastemperatur sind in Übereinstimmung mit dem bekannten Phasendiagramm für das Volumenmaterial.

Die umfangreiche Charakterisierung der Pd-Schichten hinsichtlich ihrer strukturellen, chemischen und elektronischen Eigenschaften erfolgte mit verschiedenen Methoden aus dem Bereich der Oberflächenanalytik. Die Pd-Schichten wurden bei einer Substrattemperatur nahe Raumtemperatur aufgedampft und sind polykristallin mit einer Textur in [111]-Richtung, wobei für Schichtdicken  $d_{\text{Pd}} \leq 5$  nm kein Bragg-Reflex mehr gefunden wird. Unklar ist, ob dies durch die geringe Schichtdicke, d.h. Probenmenge, oder durch eine Änderung der Struktur oder Verbindungsbildung verursacht ist. Die Auger-Tiefenprofilanalyse zeigt für  $d_{\text{Pd}} = 7$  nm eine Anreicherung von Schwefel an der Pd-Oberfläche, möglicherweise durch Diffusion von S aus der  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Schicht. Eine mögliche Reaktion zwischen Pd und der  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Schicht an der Grenzfläche wird auch durch UV-Photoemissionsmessungen belegt, die eine Änderung der Austrittsar-

beit und stark erniedrigte elektronische Zustandsdichte an der Fermikante im Vergleich mit dem Volumenmaterial zeigen. Ebenso gibt die Röntgen-Photoemission starke Hinweise auf die Bildung einer Pd-S Verbindung. Die Strom-Spannungs-Kennlinien im Tunnelbereich, aufgenommen mit einem Rastertunnelmikroskop, zeigen das Verhalten eines halbleitenden Materials mit einer Energielücke von 0.75 eV. Ein Tempern der Schichten im UHV bewirkt die Bildung von Pd-Clustern auf der  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ -Schicht. Diese besitzen Eigenschaften in Übereinstimmung mit dem Volumenmaterial.

Im Zentrum dieser Arbeit standen die Messungen des elektrischen Widerstands der Pd-Schichten in Abhängigkeit der Temperatur und des Magnetfelds für verschiedene Schichtdicken  $d_{\text{Pd}}$  und Eu-Konzentrationen  $x$ . Für Schichtdicken  $d_{\text{Pd}} \leq 14$  nm zeigt der Widerstand bei tiefen Temperaturen ein Verhalten  $\propto -\ln T$  vermutlich aufgrund der, durch die geringe mittlere freie Weglänge  $l \approx 2$  nm, erhöhten Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Diese Interpretation wird auch durch einen im gesamten Magnetfeldbereich positiven Magnetowiderstand gestützt.

Besonders interessant ist das Auftreten der Supraleitung für Schichtdicken  $d_{\text{Pd}} = 7$  nm. Dagegen wird für Pd-Schichten gleicher Dicke auf Saphirsubstraten keine Supraleitung beobachtet. Die Übergangstemperatur  $T_c$  beträgt für  $x = 0$  (reines SrS)  $T_c = 0.9$  K und nimmt mit steigender Eu-Konzentration stetig ab. Unklar ist, ob die Abnahme von  $T_c$  allein durch die mit  $x$  zunehmende Paarbrechung an der magnetischen Grenzfläche oder durch eine zunehmende Verunreinigung der Pd-Schicht mit Eu-Momenten verursacht wird. Für Letzteres konnten allerdings mittels der beschriebenen Charakterisierungsmethoden keine Anzeichen gefunden werden. Aus dem Verlauf des oberen kritischen Magnetfelds  $B_{c_2}(T)$  wird eine Kohärenzlänge von  $\xi = 15.1$  nm für  $x = 0$  bestimmt. Damit handelt es sich um einen Supraleiter im "dirty limit" ( $l \ll \xi$ ). Um auszuschließen, dass die Supraleitung allein durch eine strukturelle Unordnung in den dünnen Schichten begünstigt wird, wurde eine Pd-Schicht bei 77 K aufgedampft. Obwohl dies zu einem merklichen Anstieg des Restwiderstands führte, blieb die Übergangstemperatur unverändert.

Ergänzende Messungen des Hall-Effekts zeigen, dass in diesen Pd-Schichten Löcherleitung vorliegt. Dies ist auch im Einklang mit Experimenten zum elektrischen Feldeffekt. Diese zeigen eine Abnahme von  $T_c$  mit zunehmender positiver Gate-Spannung, bei welcher die Majoritätsladungsträger (Löcher) aus dem Leitungskanal (Pd-Schicht) herausgedrängt werden. Eine negative Gate-Spannung lässt  $T_c$  unverändert.

Offen bleibt die Frage nach Zusammensetzung einer möglichen supraleitenden Pd-S Verbindung. Obwohl das Pd-S Phasendiagramm eine Reihe von stabilen Verbindungen aufweist, sind die elektronischen Transporteigenschaften dieser Materialien bisher nicht untersucht worden.

# Literaturverzeichnis

- [1] R. B. Bergmann. *J. Appl. Phys.*, 69:189, 1999.
- [2] V. L. Ginzburg and L. D. Landau. *Sov. Phys. JETP*, 20:1064, 1950.
- [3] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. 108:1175, 1957.
- [4] V. V. Schmidt. *The Physic of Superconductors*. Springer - Verlag, Berlin Heidelberg, 1997.
- [5] W. Buckel and R. Kleiner. *Supraleitung*. Wiley - VCH, Weinheim, 2004.
- [6] M. Tinkham. *Introduction To Superconductivity*. McGraw-Hill, New York, 1996.
- [7] P. W. Anderson. *J. Phys. Chem. Solids*, 11:26, 1959.
- [8] A. A. Abrikosov and L. P. Gorkov. *Sov. Phys. JETP*, 12:1243, 1960.
- [9] H. Maletta. *J. Appl. Phys.*, 53:2185, 1982.
- [10] Joachim Wosnitza. PhD thesis, 1988.
- [11] P Legare, L. Hilaire, and G. Maire. *Surface Science*, 107:533, 1981.
- [12] Y. P. Irkin and E. W. Rosenfeld. *Sol. Stat. Comm.*, 44:1371, 1982.
- [13] M. Brodsky. *Phys. Rev. B*, 25:6060, 1982.
- [14] C. Strunk, U. Paschen, C. Sürgers, and H. v. Löhneysen. *Physica B*, 194:2403, 1998.
- [15] B. Stritzker. *Phys. Rev. Lett.*, 42:1769, 1979.
- [16] H. Maletta and W. Felsch. *Z. Phys. B*, 37:55, 1980.
- [17] Ch. Obermaier. *Persönliche Mitteilung*.
- [18] R. S. Markiewicz and C. J. Rollins. *Phys. Rev. B*, 29:735, 1984.

- [19] John Q. Xiao, and C. L. Chien. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1727, 1994.
- [20] F. E. Allison and E. M. Pugh. *Phys. Rev.*, 107:103, 1957.
- [21] J. Sznajd. *Phys. Rev. B*, 64:52401, 2001.
- [22] O. A. Pamchenko, P. P. Lutsishin, and Yu. G. Ptushinskii. *Sov. Phys. JETP*, 29:76, 1969.
- [23] C. H. Ahn, S. Gariglio, P. Paruch, T. Tybell, L. Antognazza, and J. M. Triscone. *Science*, 284:1152, 1999.
- [24] X. Xi, Q. Li, C. Doughty, C. Kwon, S. Bhattacharya, A. T. Findikoglu, and T. Venkatesan. *J. Appl. Phys. Lett.*, 59:3470, 1991.
- [25] J. Mannhart, D. G. Schlom, and J. G. Bednorz. *Phys. Rev. Lett.*, 67:2099, 1991.
- [26] B. Y. Shapiro. *Solid State Commun.*, 53:673.
- [27] D. F. Moore. page 281. 1989.
- [28] J. Mannhart. *Mod. Phys. Lett. B*, 6:555, 1992.
- [29] J. Mannhart. *Supercond. Sci. Technol.*, 9:49, 1996.