

# Kapitel 4

## Strukturelle und morphologische Daten

Eine der zentralen Fragestellungen der vorliegenden Arbeit ist der Zusammenhang zwischen den magnetischen und geometrischen Strukturen bzw. morphologischen Eigenschaften niedrigdimensionaler Systeme. Um diesen Zusammenhang herstellen zu können, ist es notwendig, neben den magnetischen Eigenschaften, die mit Hilfe von FMR-Experimenten untersucht wurden, auch die geometrische Struktur der Deponate näher zu untersuchen. Dies wird in der vorliegenden Arbeit exemplarisch durch AFM-Messungen unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Neben diesen AFM-Untersuchungen gestattet auch die Auswertung von Auger-Spektren qualitative Aussagen über das Wachstum der Deponate. Im folgenden sollen ausgehend von der Struktur der Substrate, die auf LEED-Untersuchungen beruht, die Ergebnisse der AFM-Untersuchungen vorgestellt werden.

### 4.1 Das Substrat

Innerhalb der Arbeitsgruppe besteht jahrelange Erfahrung mit der Deposition von Metallpartikeln auf einem dünnen Aluminiumoxid-Film, der durch Oxidation einer NiAl(110)-Einkristalloberfläche erhalten werden kann. Dieser metallgeträgerte Film hat den Vorteil gegenüber Oxid-Einkristallen, daß sowohl das Substrat als auch die deponierten Metallaggregate mit Hilfe elektronenspektroskopischer Methoden und Rastertunnelmikroskopie untersucht werden können, da keine Aufladungseffekte auftreten [54]. Bei der Aufnahme der FMR-Spektren stellt sich heraus, daß das Substrat ein sehr großes Untergrundsignal aufweist, welches vergleichbar mit dem eigentlichen Meßsignal ist (siehe [15]). Dieses Untergrundsignal wird durch Ni-Cluster verursacht, die sich beim Oxidationsprozeß bilden und sich im ursprünglich diamagnetischen NiAl-Volumen lösen. Da man angesichts dieses

Untergrundsignals keine Untersuchung an kleinen Belegungen durchführen kann, muß man für die FMR-Messungen ein anderes Substrat wählen, das nahezu kein Untergrundsignal aufweist.

Als Alternative zu dem beschriebenen dünnen Aluminiumoxid-Film haben Saphir-Einkristalle Verwendung gefunden. Die kommerziell erhältlichen Saphir-Einkristalle weisen je nach Hersteller und Charge unterschiedliche Konzentrationen paramagnetischer Signale auf. Abbildung 4.1 zeigt ein solches Untergrundsignal der Saphir-Kristalle und im Ausschnitt bei 300 K und 63 K. Dieses Signal ist im Vergleich zum FMR-Signal sehr scharf. Man erkennt bei tiefen Temperaturen, daß das Untergrundsignal aus 6 Linien besteht. Eine Sauerstoff-Fehlstelle im Kristallgitter beinhaltet ein ungepaartes Elektron, dessen magnetisches Moment mit dem magnetischen Moment der Al-Atomkerne aus der Umgebung wechselwirken kann. Da die Kernspinzahlnzahl des Aluminiums  $I = 5/2$  ist, erwartet man von dieser Wechselwirkung  $2I + 1 = 6$  Übergänge [55]. Dies entspricht der beobachteten Anzahl der Linien. Eine solche Wechselwirkung von einem ungepaarten Elektron und einem magnetischen Kern wird Hyperfein-Wechselwirkung genannt [55]. Ein solches Signal, das beispielsweise aufgrund des Gitterfehlers zustande kommen kann, wird auch das Signal eines Farbzentrams genannt [1]. Da dieses Signal paramagnetischen Ursprungs ist, zeigt die Intensität ( $I$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur das Curie-Verhalten ( $I \propto 1/T$ ), so daß dieses Signal auch zur Temperatur-Kalibrierung benutzt werden kann. Die Untergrundsignale der jeweiligen Proben werden von den FMR-Spektren abgezogen. Dieses Signal wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Der kristalline Saphir weist eine Korund-Struktur auf und wird auch als  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  bezeichnet. Im Festkörper besitzt die Einheitszelle des Saphirs Rhomboedersymmetrie, die gewöhnlich als hexagonale Symmetrie behandelt wird [50]. Die  $\text{O}^{2-}$ -Anionen sind idealerweise in einer hcp-Struktur angeordnet, und die  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen besetzen 2/3 der oktaedrischen Plätze des  $\text{O}^{2-}$ -Gitters [56]. Die hexagonale Einheitszelle hat 30 Atome (sechs  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit den Gitterkonstanten ( $a = b = 4.75 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.98 \text{ \AA}$ ).

In einer AFM-Untersuchung an Luft wurden Terrassen mit den Höhen zwischen 3 bis 5 nm beobachtet. Auf den Terrassen wurden Stufen mit einer Höhe von  $2.2 \text{ \AA}$  ( $= c/6$ ) beobachtet, die eine V-förmige Stufenstruktur bilden [57].

In einer Untersuchung der unrekonstruierten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche mit Röntgenbeugung GIXD (*Grazing Incidence X-ray Diffraction*) wurde ein Modell (siehe Abb. 4.2) vorgestellt [50]. Nach diesem Modell ist der Abstand zwischen O–O-Lagen bzw. Al–Al-Lagen im Volumen  $2.165 \text{ \AA}$ . Über die Größe der Relaxation sind sich verschiedene Autoren nicht einig. Nach theoretischen Berechnungen schwankt der Abstand zwischen den oberen

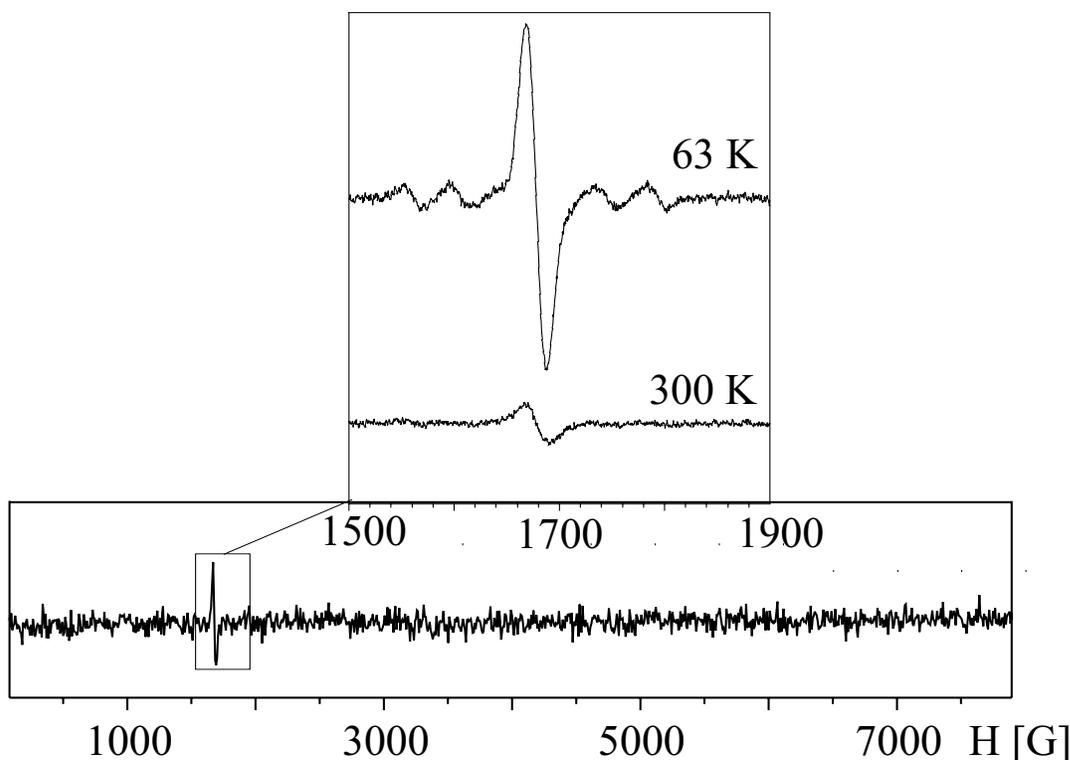


Abbildung 4.1: ESR-Untergrundsignal von Saphir, im Ausschnitt für zwei unterschiedliche Proben-Temperaturen.

O–O-Lagen nach der Relaxation von 2.063 Å bis 2.074 Å [58].

Die rekonstruierte Oberfläche ist durch eine Verarmung an Sauerstoff charakterisiert, die zum Beispiel mit Hilfe von XPS nachgewiesen wurde [47, 59]. Die beobachtete partielle Reduktion führt zu einer Verringerung der Bandlücke von 8 eV auf 7 eV [60]. Weiterhin kann man im Elektronenenergieverlust-Spektrum (EELS) ein kleines Signal in der Region der Bandlücke detektieren, was als ein Hinweis auf den metallischen Charakter der aluminiumreichen Lage gedeutet wird [59, 61, 62].

Renaud et al. haben in einer Untersuchung aus der Analyse des Patterson-Musters der Röntgenbeugung (GIXD) der rekonstruierten Oberfläche folgendes gezeigt [48]: Die obersten zwei atomaren Lagen bestehen aus Aluminiumatomen, die in hexagonalen Domänen angeordnet sind und einen mittleren Atom–Atom-Abstand besitzen, den man auch für metallisches Aluminium vorfindet. Im Zentrum der Domänen liegen die Atome in einem geordneten Zustand vor, während die Domänenränder durch starke Unordnung charakterisiert sind [48, 62].

In einer *non-contact*-AFM-Untersuchung auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R} \pm 9^\circ$  im UHV

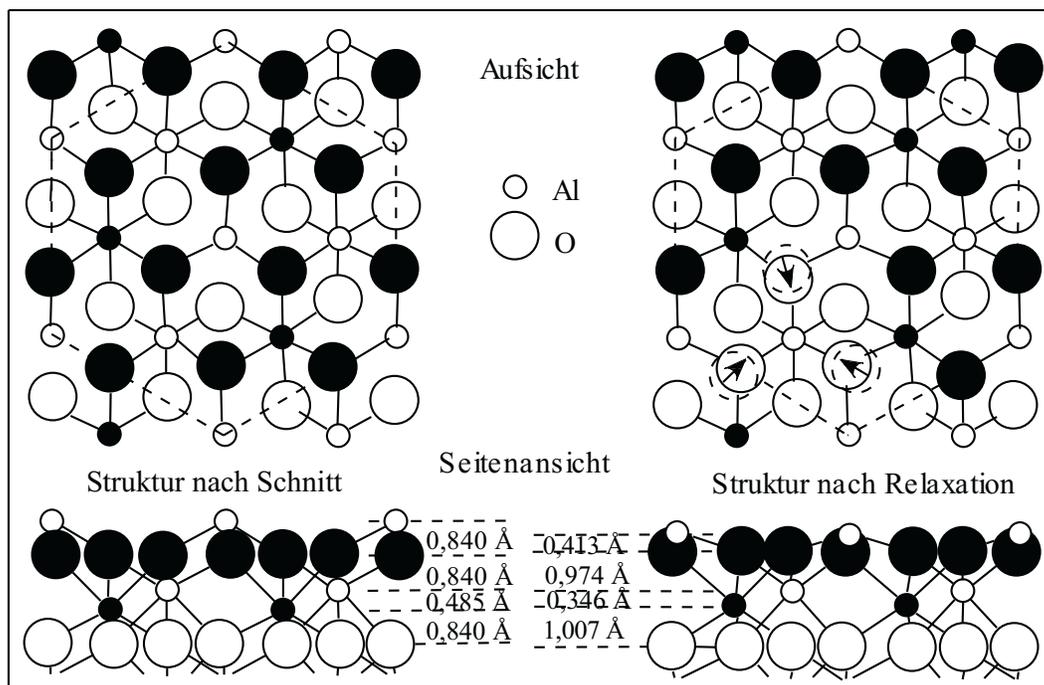


Abbildung 4.2: Schema der Saphir (0001). Links: nicht relaxierte Oberfläche, wie sie der Geometrie im Inneren des Festkörpers entspricht. Rechts: relaxierte Struktur. Die hexagonale Einheitszelle ist gestrichelt eingezeichnet [50].

wurden Stufenhöhen von  $2 \pm 0.5 \text{ \AA}$  und  $6 \pm 0.5 \text{ \AA}$  entsprechend einfachen und dreifachen Stufen beobachtet [63].

In der vorliegenden Arbeit wurden  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R} \pm 9^\circ$  (rekonstruiert),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)(1 \times 1)$  (unrekonstruiert) und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$  (unrekonstruiert) als Substrate eingesetzt. Die Kristalle wurden mit gleichbleibender Güte präpariert, was mit Hilfe der LEED-Bilder kontrolliert werden kann (vgl. Abb. 4.3.b und Abb. 4.4.a). Die Präparation einer sauberen, kohlenstofffreien  $(1 \times 1)$ -Oberfläche (unrekonstruiert) ist unter UHV-Bedingungen nicht einfach, da sehr hohe Temperaturen benötigt werden, um die Hauptverunreinigung Kohlenstoff zu entfernen. Die  $(1 \times 1)$ -Oberfläche geht beim Heizen auf hohe Temperaturen im UHV verschiedene Rekonstruktionen ein, deren Auftreten von der gewählten Temperatur des Heizprozesses abhängt [47, 49]. Nach längerem Heizen auf  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  geht die Oberfläche unter Verlust von Sauerstoff in eine  $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R} \pm 9^\circ$ -Rekonstruktion über, die unter UHV-Bedingungen nicht wieder in die  $(1 \times 1)$ -Struktur überführt werden kann. Somit dürfen die Temperaturen zur Entfernung des Kohlenstoffs nicht zu hoch gewählt werden. Da die Desorptionstemperatur von Fe und die Rekonstruk-

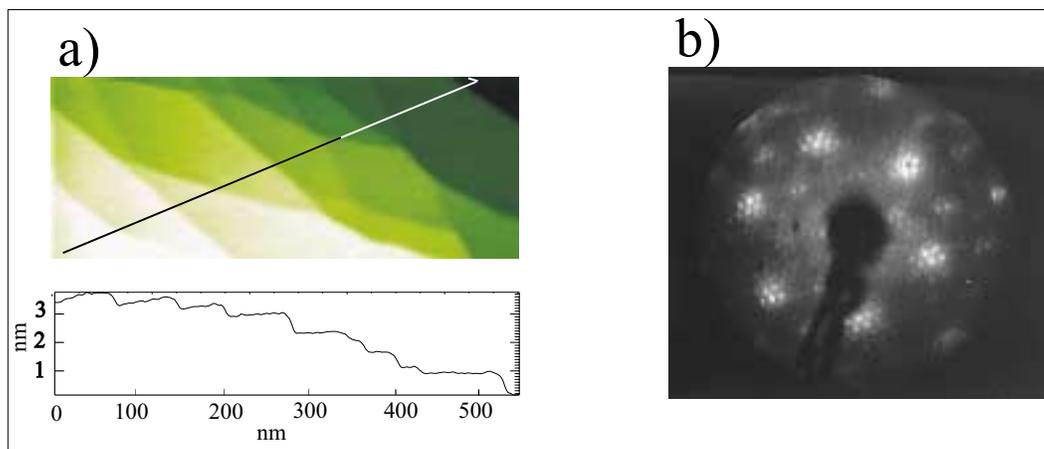


Abbildung 4.3:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ -Oberfläche. a) UHV-AFM-Aufnahme. b) LEED-Bild der  $((\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ)$ -Rekonstruktion einer im UHV geheizten Oberfläche (134 eV).

tionstemperatur des Kristalls nahe aneinander liegen, verliert die Oberfläche nach jedem Heizen der Probe auf die oben genannte Temperatur zum Wegheizen der Fe-Deponate Sauerstoff, so daß der unrekonstruierte Kristall beim Wegheizen der größeren Belegungen (z.B.  $19 \text{ \AA}$  Fe) rekonstruiert. Das hat zur Folge, daß mit dem unrekonstruierten Kristall nur ein definiertes Experiment möglich ist.

Abbildung 4.3.a zeigt eine im Rahmen dieser Arbeit angefertigte UHV-AFM-Aufnahme, die nach der Präparation der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ -Oberfläche im *non-contact*-Modus gemessen worden ist. Man erkennt relativ große Terrassen mit ca.  $1000 \text{ \AA}$  Breite. Die V-förmige Stufenstruktur wird eindeutig beobachtet [57].

Es ist bekannt, daß die Kristallsymmetrie des Substrates das Wachstum der Deponate beeinflusst. Da sich die Änderungen des Wachstums in FMR-Spektren widerspiegeln, wurde zusätzlich ein Saphir-Einkristall der Orientierung  $(11\bar{2}0)$  als Substrat benutzt. Während die  $(0001)$ -Orientierung eine 3-zählige Symmetrie hat, weist die  $(11\bar{2}0)$ -Orientierung eine Oberfläche mit einer 2-zähligen Symmetrie auf.

Abbildung 4.4 zeigt das aufgenommene LEED-Bild und das entsprechende Modell im Volumen des Kristalls. In diesem idealisierten Modell erkennt man Sauerstoffionen in einer Reihe. Der Abstand der Sauerstoffionen innerhalb einer Reihe beträgt etwa  $2.8 \text{ \AA}$ , während der Abstand zwischen den Reihen etwa  $4.3 \text{ \AA}$  ist [56]. Die Oberflächen-Einheitszelle der unrekonstruierten Oberfläche mit den Gitterkonstanten  $8.2 \text{ \AA}$  und  $11.3 \text{ \AA}$  ist markiert. Im LEED-Bild erkennt man erwartungsgemäß eine rechteckige Oberflächen-Einheitszelle,

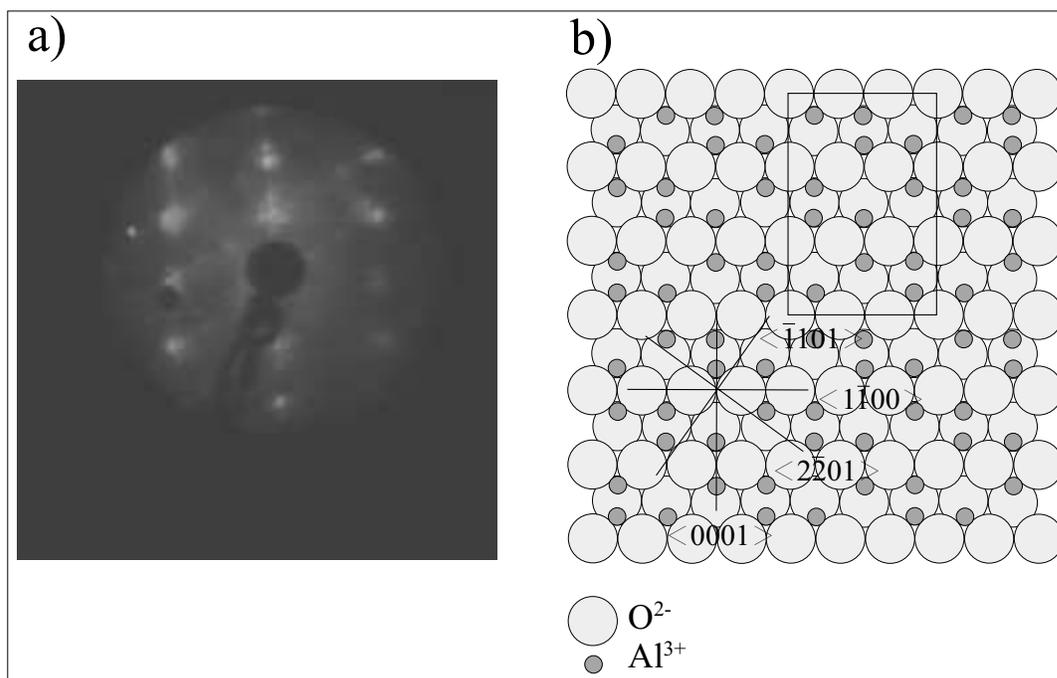


Abbildung 4.4: a) LEED-Bild einer im UHV geheizten  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ -Oberfläche (95 eV). b) Das schematische Modell, wie es der Geometrie im Volumen des Festkörpers von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$  entspricht. Die Oberflächen-Einheitszelle und einige wichtige kristallographische Richtungen sind eingezeichnet [56].

deren Längenverhältnis mit dem des Volumens übereinstimmt. Über die Rekonstruktion der Oberfläche sind sich verschiedene Autoren nicht einig [56,61,64]. Dies hängt stark von der Präparation des Kristalls ab. Schildbach et al. haben nach dem Tempern auf 1500 K anhand der LEED-Aufnahmen eine  $(12 \times 4)$ -Oberflächenrekonstruktion nachgewiesen [61]. Aus eigenen LEED-Aufnahmen ist keine Rekonstruktion zu beobachten. Dies kann an den unterschiedlichen Präparationsverfahren liegen.

Bei der Durchführung von Auger-Experimenten läßt sich der auf das durchsichtige Substrat auftreffende, hochenergetische Elektronenstrahl (2.5 keV) durch Lumineszenz gut mit dem Auge verfolgen, da er einen rötlichen Punkt erzeugt. Diese Experimente erzeugen ein zusätzliches ESR-Signal bei 3285 G. Die Ursache dieses Signals sind Defekte und Fehlstellen, die durch den hochenergetischen Elektronenstrahl im Kristallgitter erzeugt werden. Da Metallteilchen bevorzugt an Defektstellen nukleieren, könnte man eine Wechselwirkung erwarten. Ein solcher Einfluß wurde allerdings nicht beobachtet. Das durch Elektronenbeschuß induzierte Signal kann durch Tempern (10 min, 600 °C) entfernt werden.

## 4.2 Die Metalldeponate

In der vorliegenden Arbeit wurden Ni und Fe auf den Substraten deponiert. Im Falle von Ni wurden die Morphologie und das Wachstum der kleinen Teilchen mittels AFM untersucht. Zusätzlich wurden Ni und Fe mittels AES untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in diesem Abschnitt beschrieben.

### 4.2.1 AFM von Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)( $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ )R $\pm 9^\circ$

Die Experimente wurden unter UHV und im *non-contact*-Modus durchgeführt. Im folgenden werden die Auswertungen der AFM-Aufnahmen und die damit verbundenen Schwierigkeiten für zwei Belegungen vor und nach dem Tempern diskutiert.

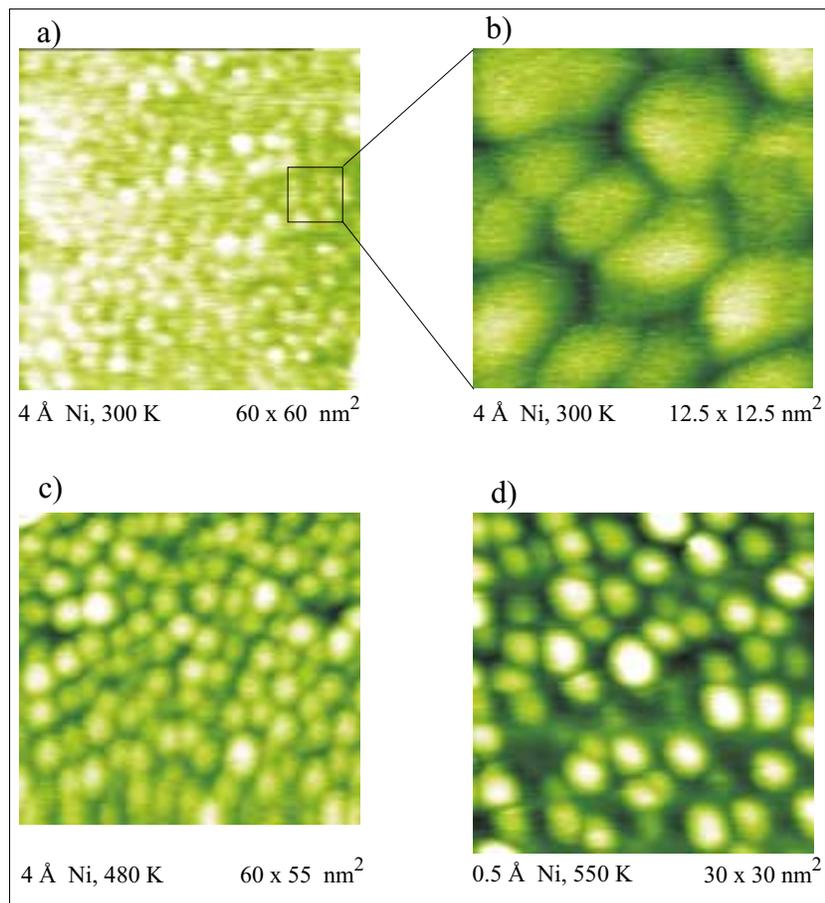


Abbildung 4.5: UHV-AFM-Aufnahmen im *non-contact*-Modus von 0.5 Å und 4 Å Ni auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)( $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ )R  $\pm 9^\circ$ -Oberfläche. a) 4 Å Ni-Probe, nicht getempert. b) 4 Å Ni, nicht getempert. c) 4 Å, getempert auf 480 K. d) 0.5 Å Ni-Probe, getempert auf 550 K.

Abbildung 4.5 zeigt exemplarisch die AFM-Aufnahmen einer  $0.5 \text{ \AA}$  und einer  $4 \text{ \AA}$  Ni-Belegung auf der rekonstruierten  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche. Man erkennt das dreidimensionale Wachstum der Ni-Atome auf Saphir.

Aus der Analyse der AFM-Aufnahmen lassen sich die Teilchendichte und das mittlere Teilchenvolumen sowie daraus die mittlere Anzahl von Atomen pro Teilchen berechnen. Das deponierte Gesamtm Metallvolumen auf dem Substrat läßt sich anhand der Schichtdicke, die mittels der Schwingquarzwage bestimmt werden kann, berechnen. Aus der Division des Gesamtm Metallvolumens durch die Teilchenzahl erhält man das mittlere Volumen eines Teilchens  $V_T$ . Dividiert man  $V_T$  durch das Atomvolumen  $V_A$ , so erhält man die mittlere Anzahl von Atomen pro Teilchen. Hierbei wird das Atomvolumen näherungsweise, um der Packungsdichte Rechnung zu tragen, aus dem Volumen der Elementarzelle des Festkörpers bestimmt ( $V_A = V_{EZ}/n_{EZ}$ ), wobei  $n_{EZ}$  die Anzahl der Atome pro Elementarzelle darstellt. Für fcc-Nickel sind  $n_{EZ} = 4$ ,  $V_{EZ} = a^3$  und  $a = 3.52 \text{ \AA}$ .

Die Auswertung für eine Bedeckung von  $0.5 \text{ \AA}$  Ni (nicht getempert) wurde für 82 Teilchen durchgeführt. Aufgrund der experimentellen Gegebenheit beim Bedampfen von Ni ist der Fehlerbalken bei dieser Bedeckung  $\pm 0.2 \text{ \AA}$ . Die Teilchendichte beträgt  $8.44 \times 10^{12}$  Teilchen pro  $\text{cm}^2$ .

In der Arbeitsgruppe wurden verschiedene Metalle auf dünnem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film auf Ni-Al(110) mittels STM untersucht [53]. Es wurde dabei festgestellt, daß die Metalle ein heterogenes Wachstum auf dem Film aufweisen, bei dem die Teilchen bevorzugt auf Defekten an Domänengrenzen nukleieren. Die Teilchendichte einer  $0.1 \text{ \AA}$  Co-Belegung bei einer Depositionstemperatur von 300 K beträgt  $3.5 \times 10^{12}$  Teilchen pro  $\text{cm}^2$  [15]. Die Teilchendichte als Funktion der Bedeckung des Systems Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /NiAl(110) wurde systematisch von Stempel untersucht [53]. Für etwa  $0.5 \text{ \AA}$  Rh-Belegung beträgt die Teilchendichte etwa  $2.4 \times 10^{12}$  Teilchen pro  $\text{cm}^2$  und zeigt ein Maximum von  $2.75 \times 10^{12}$  Teilchen pro  $\text{cm}^2$  bei einer Belegung von  $1.4 \text{ \AA}$ . Diese beiden Systeme zeigen ähnliche Teilchendichten. Vergleicht man diese Teilchendichten mit dem Ergebnis der  $0.5 \text{ \AA}$  Ni-Belegung, erkennt man, daß die Ni-Teilchen auf dem rekonstruierten  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  eine erhöhte Teilchendichte um mindestens einen Faktor von 2.4 aufweisen. Dieser Unterschied läßt sich durch viele Nukleationsplätze auf dem rekonstruierten  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  verstehen, da diese Oberfläche durch starke Unordnung an den Domänenrändern charakterisiert ist [48,62]. Dies legt die Vermutung nahe, daß das Wachstum von der atomaren Unordnung der Oberfläche dominiert ist.

Aus den *line scans* (das sind Auftragungen der Spitzenhöhe gegen den lateralen Versatz) läßt sich das Aspektverhältnis (Höhe/Radius) der Teilchen ermitteln, die für die Interpre-

tation der FMR-Daten von großer Bedeutung sind. Das Aspektverhältnis wird im weiteren als  $h/r$  bezeichnet.

Bei der Auswertung gibt es zwei Schwierigkeiten: Zum einen erscheinen aufgrund der so genannten Spitzenfunktion die lateralen Durchmesser der abgebildeten Teilchen zu groß [63]. Die Ursache ist, daß die endliche Ausdehnung der Spitze mit in das AFM-Signal hineingefaltet ist. Zum anderen sind im *non-contact*-Modus die Höhen nicht exakt zu quantifizieren [63]. Es ist jedoch möglich, den Fehler bei der Ermittlung des Aspektverhältnisses ( $h/r$ ) abzuschätzen.

Wenn man annimmt, daß die Ni-Teilchen dichtgepackt wachsen und monoatomar hoch sind, kann bei  $0.5 \text{ \AA}$  die bedeckte Substratfläche maximal 25 % betragen, wobei man von der Gitterkonstante des Volumens ausgeht. Dies ergibt den maximalen Durchmesser der mittleren Teilchengröße und damit das minimale  $h/r$ . Allerdings weisen die *line scans* nicht auf die monoatomar flachen Teilchen hin. Um  $h/r$  zu erhalten, wurden die mittlere Höhe und die Teilchenform aus den AFM-Aufnahmen angenommen. Da das mittlere Volumen bekannt ist, kann die Breite der mittleren Teilchen berechnet werden. Diese Rechnung ergibt einen Wert von  $h/r = 0.76$  und 22 % bedeckte Fläche (siehe Tabelle 4.1).

Nach dem Tempern dieser Probe auf 550 K nimmt die Teilchendichte ab und das Teilchenvolumen zu. Die Auswertung wurde für eine Aufnahme mit 47 Teilchen durchgeführt. Die Ergebnisse der Auswertung der AFM-Aufnahmen bezüglich der Höhe und des Durchmessers der Teilchen mittlerer Größe vor und nach dem Tempern wurden in Tabelle 4.1 eingetragen. Man erkennt, daß die Teilchen mit einem mittleren Radius von 0.92 nm und einer mittleren Höhe von 0.7 nm während des Temporns auf einen Radius von 1.02 nm und eine Höhe von 1 nm wachsen, wobei das Aspektverhältnis ( $h/r$ ) von 0.76 auf 0.98 steigt. Daraus läßt sich die bedeckte Fläche berechnen. Diese nimmt von 22 % auf 15 % ab. Man kann diese Abnahme der bedeckten Fläche nicht in AFM-Aufnahmen sehen. Das liegt daran, daß in AFM-Aufnahmen mit der Zunahme der Teilchenhöhe die beobachtete bedeckte Fläche stark überschätzt wird. Die Abnahme der bedeckten Fläche wurde durch Auger-Experimente bestätigt, bei denen das Amplitudenverhältnis Ni/O nach dem Tempern abnimmt. Das bedeutet, daß die bedeckte Substratoberfläche mit Deponaten nach dem Tempern abnimmt. Es findet Koaleszenz statt. Die kleinen Teilchen wandern aufgrund ihrer geringeren Adsorptionsenergie, so daß die größeren Teilchen auf Kosten der kleinen Teilchen wachsen.

Abbildung 4.6 zeigt ein typisches Ergebnis der AFM-Aufnahme für  $0.5 \text{ \AA}$  Ni auf der rekonstruierten  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche vor und nach dem Tempern auf 550 K. Die oberen AFM-Aufnahmen zeigen die topographischen Daten der dynamischen AFM-Messung. Das

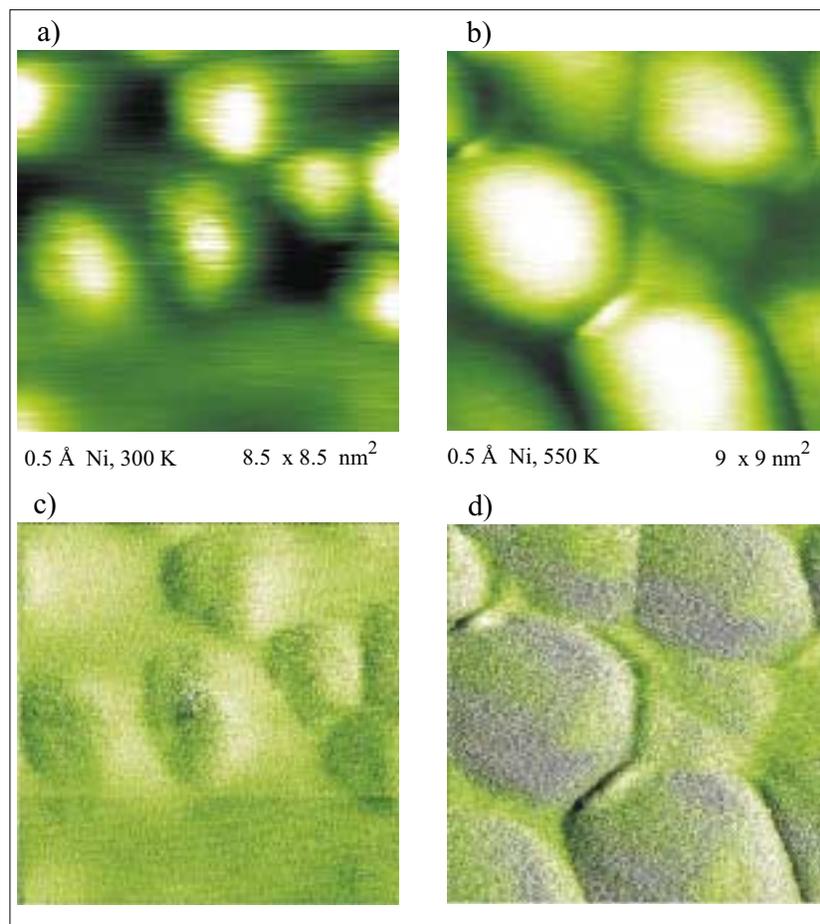


Abbildung 4.6: UHV-AFM-Aufnahmen im *non-contact*-Modus von 0.5 Å Ni auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) vor dem Tempern (a und c) und nach dem Tempern auf 550 K (b und d). Die oberen Aufnahmen zeigen die topographischen Daten und die unteren Aufnahmen die Variation in der Frequenzverschiebung.

Wort 'dynamisch' sagt aus, daß der Biegebalken schwingt und man seine Frequenzverstimmung mißt [65]. Die unteren Aufnahmen stellen die Variation in der Frequenzverschiebung  $\Delta f$  dar. Diese Größe sollte durch Anpassung des Abstandes Spitz-Probe durch den Regelkreis nahe Null gehalten werden. Die hier dargestellten Abweichungen der Regelgröße vom Sollwert ist dann besonders groß, wenn schnelle Veränderungen der Regelgröße ein sofortiges Ausregeln verhindern. Experimentell geschieht dies vor allem an Unstetigkeitspunkten wie am Beginn eines Clusters. Daher ist dieses Signal empfindlicher gegenüber den Stufen und den Umrissen als das Höhsignal. Man erkennt deutlich, daß die Basisfläche der Teilchen von geraden Kanten abgeschlossen wird und die Teilchenform häufig der hexagonalen Form entspricht, die man erhält, wenn man fcc-Ni in (111)-Richtung auf dem hexagonalen

Substrat aufwachsen läßt und das entstehende Teilchen von der dichtgepackten Seitenfläche begrenzt wird. Hieraus läßt sich folgern, daß die Ni-Teilchen durch das Tempern auf höhere Temperaturen eine kristalline Struktur annehmen. Unter der Annahme, daß sich die beobachteten Kristalline im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, kann man versuchen, die Orientierung der Seitenflächen eines solchen Teilchens zu bestimmen. Hierzu benötigt man in erster Näherung die Oberflächenenergien der verschiedenen Flächen, die man als Seitenflächen in Betracht zieht. Hierzu kann die Beziehung:

$$l_i/\gamma_i = C, \quad (4.1)$$

verwendet werden, die besagt, daß der Quotient aus dem Abstand der Fläche vom Inselzentrum  $l_i$  und der Oberflächenenergie  $\gamma_i$  eine Konstante sein muß. Dieser Zusammenhang ist auch als Wulff-Konstruktion bekannt, die häufig in der Literatur zu finden ist [39, 41, 42].

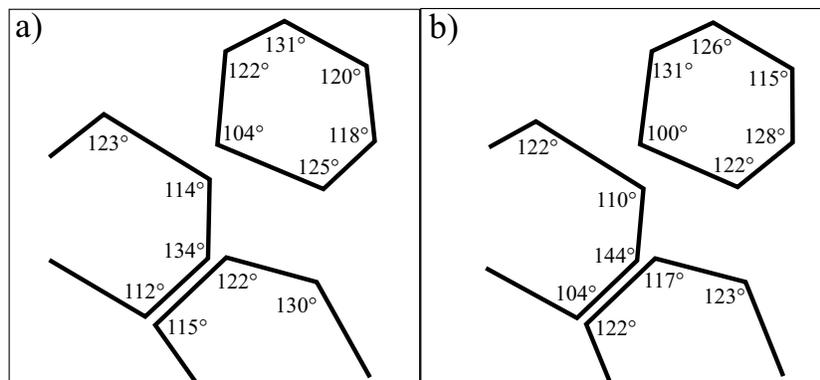


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Driftkorrektur einer AFM-Aufnahme: a) vor der Korrektur, b) nach der Korrektur.

Bevor man jedoch aus den AFM-Aufnahmen die notwendigen Längen und Winkel entnehmen kann, ist es notwendig, die Drift, die jedes Mikroskop aufweist, zu korrigieren. Hierzu wurde dasselbe Bild direkt hintereinander mehrfach aufgenommen. Aus der Verschiebung mehrerer Bilder kann man unter der Annahme linear konstanten Drifts einen Driftvektor bestimmen, der es erlaubt, jeden Punkt des Bildes bezüglich dieser Drift zu korrigieren. Abb. 4.7 zeigt schematisch das Ergebnis der Driftkorrektur für die Teilchen aus Abb. 4.6.d mit den entsprechenden Winkeln.

Man sieht in Abb. 4.7.b unten rechts die Basisfläche des Clusters, wobei die Winkel maximal um  $3^\circ$  von  $120^\circ$  verschieden sind. Die zwei anderen Cluster weisen eine größere Abweichung um maximal  $20^\circ$  von  $120^\circ$  auf. Hier muß man aber in Betracht ziehen, daß die

Cluster zum Teil zusammengewachsen sind (siehe Abb. 4.6.b), was eine genaue Bestimmung der Ecken der Cluster aus der AFM-Aufnahme erschwert. Da die Längen und Winkel sehr empfindlich von der Wahl der Ecken abhängen, ist insbesondere für überlappende Cluster ein unerheblicher Fehler in den Winkeln zu erwarten.

Die Oberflächenenergien für niedrigindizierte Flächen von Ni wurden theoretisch berechnet [66].

$$\gamma_{111} = 2.011 \text{ J/m}^2 \quad (4.2)$$

$$\gamma_{100} = 2.426 \text{ J/m}^2 \quad (4.3)$$

$$\gamma_{110} = 2.368 \text{ J/m}^2. \quad (4.4)$$

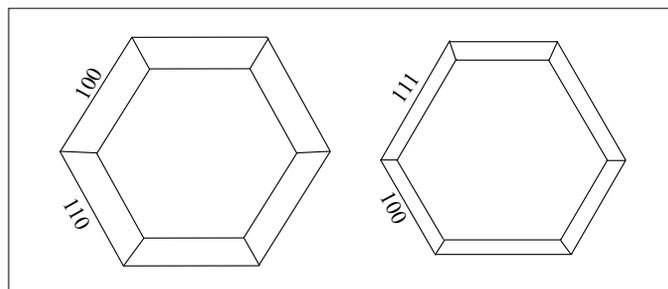


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Cluster mit den benannten Seitenflächen. Dabei sind die Längen der Basisfläche nach Oberflächenenergien gewichtet.

Der Unterschied der Oberflächenenergien der (111) und der (100) beträgt etwa 20 % und derjenige zwischen den (110)- und (100)-Orientierungen hingegen nur 3 %. Ausgehend von einem Wachstum der Cluster in (111)-Orientierung kann man verschiedene Orientierungen der Seitenflächen finden, die eine hexagonale Basisfläche ergeben. Einfache geometrische Überlegungen, die in der Literatur in Detail diskutiert sind (z.B. [42]) ergeben, daß abwechselnd (100)- und (111)-Flächen aber auch (100)- und (110)-Flächen zu Clusterformen mit einem Winkel von  $120^\circ$  zwischen den umgrenzenden Seitenflächen führen. Die Basisflächen solcher Cluster, deren Längen mit den entsprechenden Oberflächenenergien gewichtet sind, sind in der Abb. 4.8 gezeigt. Vergleicht man nun diese Formen mit gemessenen aus Abb. 4.7.b, ist eine eindeutige Unterscheidung zwischen den beiden Fällen nicht möglich, da im Rahmen der Meßgenauigkeit die kleinen Unterschiede zwischen den verschiedenen Seitenflächen des idealisierten Modells nicht gesehen werden können. Es bleibt aber festzuhalten,

daß die beobachteten Clusterformen konsistent durch die Annahme von niedrigindizierten Seitenflächen (100), (110) und (111) beschrieben werden können.

Neben dieser Bedeckung wurde noch eine weitere Ni-Bedeckung untersucht. Es handelt sich dabei um eine nominell 4 Å dicke Ni-Bedeckung, die bei Raumtemperatur auf der bereits präparierten rekonstruierten  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche deponiert worden ist. In Abb. 4.5 sind die AFM-Aufnahmen dargestellt. Für diese Bedeckung wurde eine Auswertung für 143 Teilchen durchgeführt. Die Teilchendichte beträgt  $3.66 \times 10^{12}$  Teilchen pro  $\text{cm}^2$ . Wie bei 0.5 Å dicker Ni-Bedeckung wurden auch hier das mittlere Teilchenvolumen und das Aspektverhältnis berechnet. Die Ergebnisse der Auswertung wurden in Tabelle 4.1 eingetragen. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen der 0.5 Å Ni-Bedeckung, erkennt man, daß das mittlere Teilchenvolumen von  $0.6 \text{ nm}^3$  für 0.5 Å Belegung auf  $10.9 \text{ nm}^3$  zunimmt. Bei diesem Vergleich nimmt das Aspektverhältnis um etwa einen Faktor 2 ab. Bei der Belegung ist die Frage zu klären, ob alle Teilchen in AFM-Aufnahmen zu sehen sind. In der Hinsicht steckt für 4 Å Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  eine Fehlerquelle in der Teilchendichte, die man den AFM-Aufnahmen entnimmt. Es ist aufgrund der Spitzenfunktion nicht auszuschließen, daß es kleinere Teilchen auf der Oberfläche gibt, die nicht detektiert werden. Dieses Problem wurde in der Skizze dargestellt (siehe Abb. 4.9).

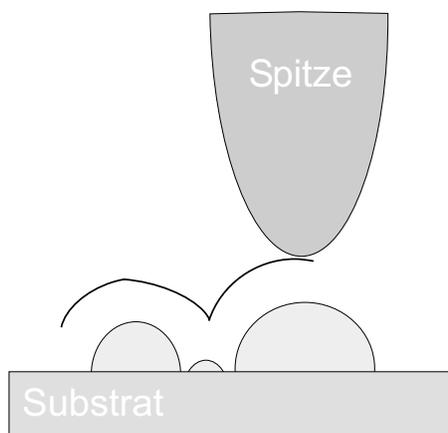


Abbildung 4.9: Aufgrund der Größenverhältnisse zwischen Spitze und Inseln kommt es zu einer Verfälschung der Aufnahmen.

Um den Einfluß dieses Fehlers auf das für die Interpretation der FMR-Ergebnisse entscheidende Verhältnis  $h/r$  abzuschätzen, wurde als Beispiel die Teilchendichte im Vergleich zur vorhergehenden Auswertung um 30 % erhöht. Man stellt fest, daß  $h/r$  von 0.37 auf 0.33 sinkt. Dies spricht für einen geringen Einfluß dieser Fehlerquelle auf das Aspektverhältnis. Solche Auswertungen und Überlegungen weisen darauf hin, daß die Ni-Teilchen mit einem

mittleren Aspektverhältnis von  $h/r = 0.37$  ziemlich flach sind.

Die Auswertung der mit 4 Å Ni bedeckten Probe nach dem Tempern auf 480 K wurde für 123 Inseln durchgeführt und zeigt eine relativ kleine Änderung in der Teilchendichte. Hierbei ist zu beachten, daß sich die freigelegte Substratfläche in AFM-Aufnahmen vergrößert hat (siehe Abb. 4.5). Hier wurden ebenfalls die kleineren Teilchen durch das Tempern vergrößert. Die mittlere Teilchenhöhe steigt, da die Atome der kleinen Teilchen genügend thermische Energie bekommen, so daß sie die Energiebarriere am Rande der größeren Teilchen überwinden können und ein Wachstum in die Höhe verursachen. Allerdings ist in diesem Fall die Zunahme der Teilchenhöhe weniger ausgeprägt als bei 0.5 Å. Das kann daran liegen, daß die Teilchengrößenverteilung zu einem größeren Wert verschoben ist und daher die Deponate an Mobilität abgenommen haben.

Schichtdicke [Å]	0.5	0.5 (getempert)	4	4 (getempert)
Teilchendichte [ $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ]	8.44	4.86	3.66	3.14
mittlere Anzahl der Atome pro Teilchen	55	95	1002	1165
mittleres Teilchenvolumen $V_T [\text{nm}^3]$	0.6	1.1	10.9	12.7
mittleres Aspektverhältnis ( $h/r$ ) für Kugelabschnitt	$0.7/0.92 = 0.76$	$1/1.02 = 0.98$	$1/2.69 = 0.37$	$1.2/2.68 = 0.44$
mittleres Aspektverhältnis ( $h/r$ ) für Halbellipsoid	$0.7/0.64 = 1.1$	$1/0.72 = 1.38$	$1/2.28 = 0.43$	$1.2/2.24 = 0.53$

Tabelle 4.1: Auswertung der AFM-Aufnahmen einer 0.5 Å und einer 4 Å Ni-Belegung.

Bisher wurde bei dieser Auswertung für die Form der Teilchen ein Kugelabschnitt angenommen. Die Teilchenform kann aber aufgrund der Spitzenfunktion moduliert werden. Um den Einfluß der Teilchenform auf  $h/r$  abzuschätzen, wurde als Beispiel für die Teilchenform ein Halbellipsoid angenommen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 4.1 aufgetragen. Vergleicht man das Aspektverhältnis des Halbellipsoids jeweils mit dem des entsprechenden Kugelabschnitts, erkennt man eine Abweichung, die den Fehler im Aspektverhältnis widerspiegelt.

Aus der Analyse der 4 Å Ni-Bedeckung und im Vergleich mit der 0.5 Å Ni-Bedeckung läßt sich zeigen, daß die kleineren Teilchen ein größeres Aspektverhältnis haben. Diese Tendenz wurde auch für andere Metalle wie z.B. Pd [39] beobachtet. Dies ist unabhängig von der Teilchenform (zumindest für die oben genannten Beispiele). Aus dem Vergleich des  $h/r$  vor und nach dem Tempern in beiden Fällen und unabhängig von der Teilchenform erkennt man, daß die Teilchen nach dem Tempern tendenziell in die Höhe wachsen.

### 4.2.2 Auger-Daten

Bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) hat man den Vorteil, sie *in situ* mit den magnetischen Messungen in derselben UHV-Kammer ausführen zu können. Die Auger-Elektronen-Spektroskopie wurde in erster Linie eingesetzt, um die Saphir-Oberfläche zu charakterisieren und die chemische Reinheit der Oberfläche zu testen. Darüber hinaus bietet die Auger-Spektroskopie die Möglichkeit, die relative bedeckte Fläche des Substrates mit Metallteilchen zu bestimmen. Dieses geschieht, indem man die *peak-to-peak*-Amplitude der wegen der verwendeten Lock-In-Technik in erster Ableitung gemessenen Spektren ermittelt. Unter Vernachlässigung der Linienform des Signals dient die Amplitude in erster Näherung als Maß für den Auger-Elektronen-Strom [36]. Die Aufnahme der Spektren ist trotz der aufgrund der Isolatoreigenschaften des Aluminiumoxids auftretenden Aufladung bei Elektronenbeschuß ohne Probleme möglich. Daraus resultiert lediglich eine Verschiebung der Linienlagen, die aber für die Auswertung der Intensitäten irrelevant ist. Die Auger-Signale bezüglich des Sauerstoff-Signals des Substrates und Ni und Fe werden bei (O) 503 eV, (Ni) 848 eV und (Fe) 703 eV detektiert. Die inelastische freie Weglänge der Elektronen in Saphir (503 eV), Ni (848 eV), Fe (703 eV) bei den entsprechenden Elektronenenergien sind 13.2 [Å], 12.4 [Å], und 13.3 [Å] [67, 68].

Poppa et al. untersuchten das Wachstum der Fe-Deponate auf amorphem Aluminiumoxid und auch einkristalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1102) mittels TEM und Auger [69, 70]. Es wurde festgestellt, daß Fe auf beiden Substraten drei-dimensional wächst. Auch Nickel wächst dreidimensional auf der rekonstruierten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) Oberfläche (siehe AFM-Aufnahmen).

In Abbildung 4.10 ist das Verhältnis Metall/Sauerstoff *peak-to-peak*-Amplitude der Auger-Spektren als Funktion der Bedeckung vor und nach dem Tempern auf 870 K für beide Metalle Ni und Fe dargestellt. Dabei wurde die Bedeckung durch eine Schwingquarzwage bestimmt. Da das Sauerstoff-Signal vom Substrat kommt, spiegelt dieses Verhältnis die relative bedeckte Fläche des Substrates mit Metallteilchen wider.

Mit steigender Bedeckung nimmt das Verhältnis Metall/Sauerstoff Amplitude zu. Die Fe-Deponate zeigen unterhalb einer Schichtdicke von 4 Å ein lineares Verhalten. Nach

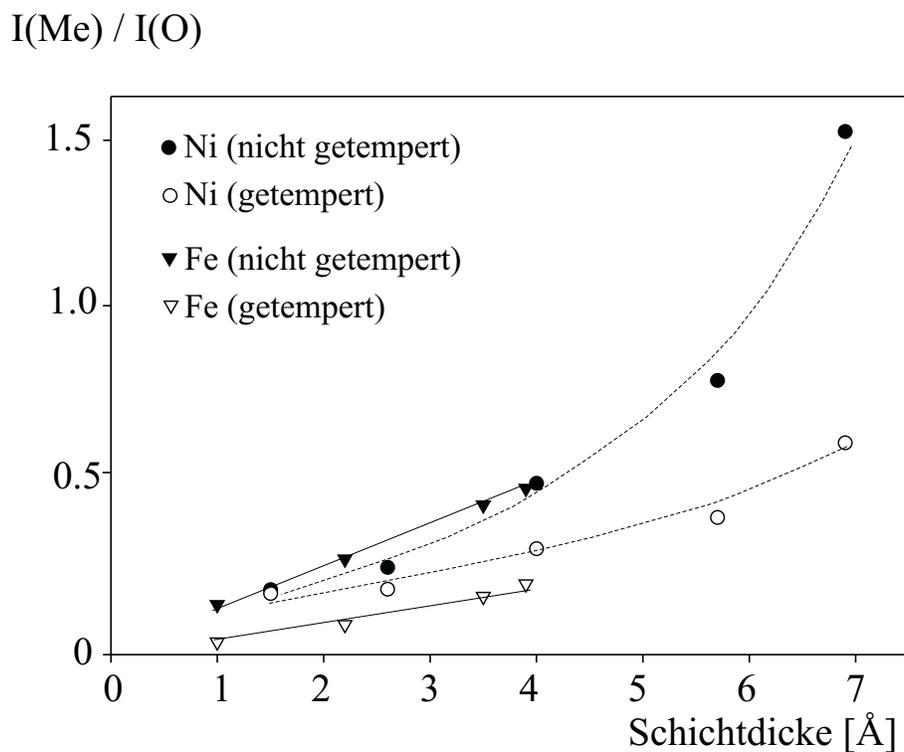


Abbildung 4.10: Auger-Intensitätsverhältnis der deponierten Metalle (Fe und Ni) zum Sauerstoff des Substrats ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R} \pm 9^\circ$ -Oberfläche) als Funktion der Schichtdicke vor und nach dem Tempern.

dem Tempern nimmt das Verhältnis Fe/Sauerstoff-Amplitude der jeweiligen Schichtdicke ab. Die Ni-Deponate unterhalb  $6.9 \text{ \AA}$  zeigen kein lineares Verhalten. Nach dem Tempern nimmt ebenfalls das Verhältnis Fe/Sauerstoff-Amplitude der jeweiligen Schichtdicke ab. Die Abnahme des Verhältnisses Metall/Sauerstoff-Amplitude beim Tempern ist für Fe und Ni unterschiedlich.

Eine Abnahme des Verhältnisses Metall/Sauerstoff nach dem Tempern (10 min, 870 K) für beide Systeme deutet auf eine morphologische Veränderung der Teilchen hin, welche zu einer Zunahme des Aspektverhältnisses ( $h/r$ ) führt. Dabei wurde angenommen, daß die Deponate nicht desorbieren. Diese Annahme ist dadurch gerechtfertigt, daß hier keine Abnahme der FMR-Signalintensität nach wiederholtem Tempern auf 870 K beobachtet wurde (siehe Kap. 6 und 8). Aufgrund der Koaleszenz beim Tempern sinkt die Teilchendichte irreversibel und wird ein Teil der bedeckten Substratfläche frei. Dies bedeutet, daß die Teilchen zusammengewachsen und höher geworden sind. Dieser Trend wurde auch mittels AFM-Messungen für Ni beobachtet (siehe Abschnitt 4.2).

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Systeme Fe und Ni auf der rekonstruierten  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche zeigt möglicherweise ein unterschiedliches Verhalten des Wachstums beim Tempern. Aus den vorliegenden Auger-Messungen läßt sich das Fazit ziehen, daß die Ausbildung größerer Partikel aus der Abnahme des Auger-Signals geschlossen werden kann. Dies wird später bei der Interpretation der Ni- und Fe-Deponate benutzt.

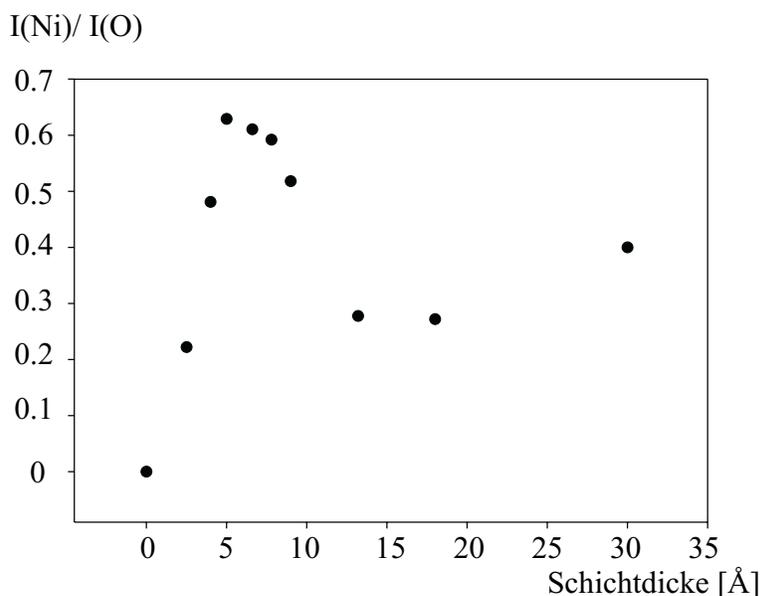


Abbildung 4.11: Auger-Intensitätsverhältnis des deponierten Ni zum Sauerstoff des Substrats ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ -Oberfläche) als Funktion der Schichtdicke für getemperte Proben.

Abbildung 4.11 zeigt das Auger-Verhältnis von Ni/O nach dem Tempern in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Es fällt auf, daß das Ni/O-Verhältnis bei 5 Å ein Maximum zeigt. Nach dem Abfall zeigt diese Abhängigkeit bei 13.2 Å einen Wert von etwa  $\text{Ni/O} \approx 0.28$ , und dann steigt das Verhältnis nur langsam mit der Schichtdicke an.

Um dieses Verhalten zu verstehen, müssen die Diffusion und die Transporteffekte in Betracht gezogen werden, die in [37] und [71] ausführlich beschrieben sind. Eine Zunahme des Auger-Verhältnisses Ni/O nach dem Tempern als Funktion der Schichtdicke für kleine Bedeckungen bedeutet, daß die Teilchen zunächst einen größeren Anteil der Oberfläche bedecken. Mit anderen Worten: Mit steigender Materialmenge im Anfangszustand (vor dem Tempern) wachsen die Teilchen in die Breite. Es kostet Energie für Atome, die Barriere an den Rändern der Teilchen zu überwinden, um in die Höhe zu wachsen. Deshalb bleiben sie in energetisch günstigeren Plätzen an den Rändern.

In dem Schichtdickenbereich von 7 Å bis 30 Å konnte vor dem Tempern aufgrund der

Aufladungseffekte kein Auger-Spektrum gemessen werden. Erst nach dem Tempern ist es möglich, das Auger-Spektrum aufzunehmen. Es fällt auf, daß in diesem Schichtdickenbereich das Auger-Intensitätsverhältnis der getemperten Proben abnimmt. Eine Abnahme des Verhältnisses mit der Zunahme der Bedeckung spricht für das Wachsen der Teilchen in die Höhe. Das bedeutet, daß der Endzustand einer durch Tempern getriebenen morphologischen Veränderung des Systems vom Anfangszustand abhängt. Während bei den Proben mit kleiner Bedeckung beim Tempern ein Übergang von Clustern zu Clustern stattfindet, handelt es sich beim Tempern der Proben mit hoher Bedeckung um einen Übergang von einer dünnen Schicht zu Clustern (siehe SEM-Daten). Oberhalb von 13.2 Å bleibt zunächst das Auger-Intensitätsverhältnis konstant und steigt dann nur langsam an. Die Teilchen wachsen zuerst in die Höhe, und erst bei größerer Bedeckung reicht die Materialmenge aus, um in die Breite zu wachsen.