

Kapitel 6

FMR von

$\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\mathbf{R}\pm 9^\circ$

Während im letzten Kapitel die magnetischen Eigenschaften eines ferromagnetischen Systems am Beispiel von Ni-Filmen und großen Teilchen diskutiert wurde, befassen wir uns in diesem Kapitel mit den magnetischen Eigenschaften kleinerer Fe-Teilchen. Dies erfolgt am Beispiel eines Ensembles kleiner Fe-Teilchen deponiert auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\mathbf{R}\pm 9^\circ$. Hier wird anhand der FMR-Ergebnisse gezeigt, inwiefern sich die magnetischen Eigenschaften eines Ensembles kleiner Teilchen von einem ferromagnetischen System unterscheiden.

Im folgenden wird die Abhängigkeit der Resonanzspektren von der Belegung untersucht. Hier werden die ersten Indizien auf superparamagnetisches (SPM) Verhalten beobachtet. Die winkelabhängigen Messungen liefern Erkenntnisse über die magnetische Anisotropie des Systems. Der Einfluß der Veränderung der Morphologie auf das magnetische Verhalten wird durch Tempern der Probe untersucht. Schließlich zeigt die Temperaturabhängigkeit der FMR-Spektren das SPM-Verhalten eines Ensembles kleiner Fe-Teilchen.

6.1 Belegungsabhängigkeit der Resonanzspektren

Nach der Präparation und Charakterisierung der rekonstruierten Oberfläche wurden Eisen-Cluster auf der Oberfläche deponiert. In Abbildung 6.1 sind Eisen-FMR-Spektren in Abhängigkeit der nominellen Schichtdicke dargestellt. Die Spektren wurden bei einer parallelen Orientierung des äußeren Feldes zur Substratoberfläche ($\theta = 90^\circ$) bei Raumtemperatur aufgenommen. Mit steigender Schichtdicke verschiebt sich die Resonanzlinie zu tieferem Feld, während Signalamplitude und Linienbreite zunehmen.

In Abbildung 6.2 wurde die Signalintensität gegen die nominelle Schichtdicke aufgetragen. Die Signalintensität ist proportional zum gesamten magnetischen Moment der Probe.

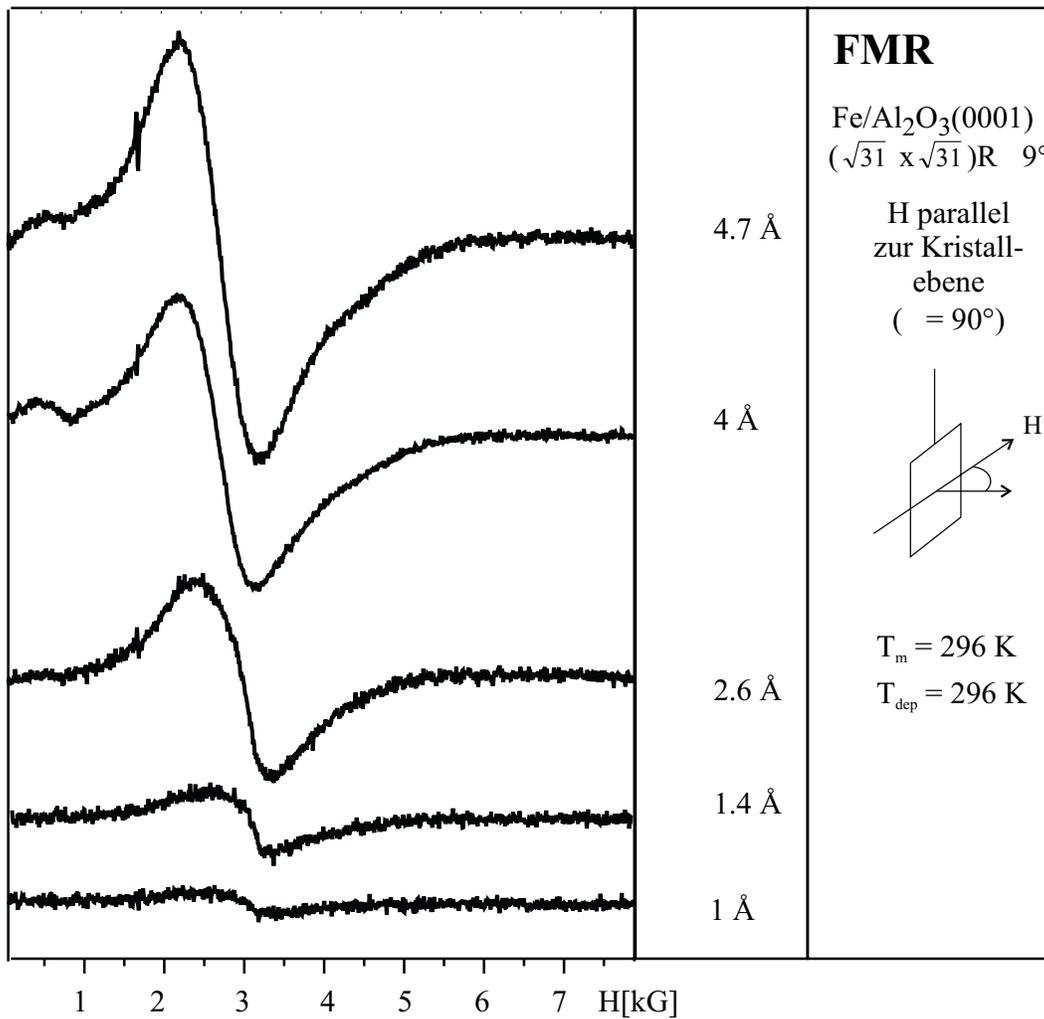


Abbildung 6.1: Serie verschiedener nomineller Fe-Belegung deponiert bei RT. Alle Messungen wurden bei RT und mit dem äußeren Feld parallel zur Kristallebene durchgeführt.

Anhand dieser Auftragung fällt auf, daß die Intensität sich nicht linear verhält. Da die nominelle Schichtdicke proportional zur Anzahl der deponierten Atome ist, sollte für reine Ferromagnetika die FMR-Intensität linear mit der Schichtdicke ansteigen (siehe Gl. (2.28)). Für dünne ferromagnetische Filme wurde experimentell gezeigt, daß die FMR-Signalintensität proportional zur Magnetisierung und zur Schichtdicke des Films ist [35]. Eine mögliche Erklärung dieser Nichtlinearität ist es, daß die magnetischen Momente der Partikel μ_P nicht wie im ferromagnetischen Grenzfall starr an eine leichte Achse gekoppelt und somit parallel ausgerichtet sind, sondern fluktuieren. Dies ist ein Hinweis darauf, daß es sich um ein superparamagnetisches Ensemble handelt. Das Resonanzsignal eines sol-

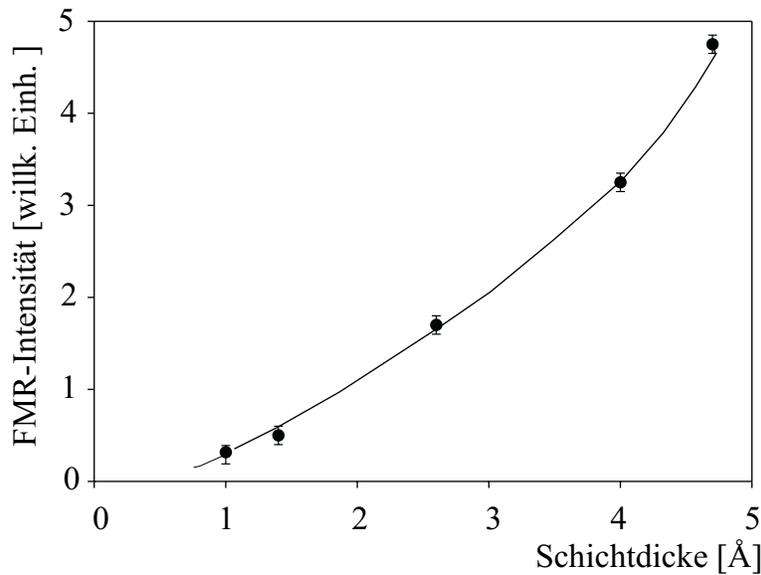


Abbildung 6.2: Die FMR-Signalintensität als Funktion der nominellen Schichtdicke.

chen Ensembles wird im weiteren als FMR-Signal bezeichnet, da die einzelnen atomaren Momente innerhalb eines Teilchens ferromagnetisch gekoppelt sind.

Ein weiterer Aspekt ist die FMR-Linienbreite ΔH_{pp} , die sich zwischen den ferromagnetischen Filmen und einem Ensemble kleiner Teilchen unterscheidet. Die FMR-Linienbreite ΔH_{pp} eines ferromagnetischen Films ist oft schmaler als die eines Ensembles kleiner Teilchen. Die FMR-Linienbreite als Funktion der Schichtdicke verhält sich für diese beiden Systeme unterschiedlich. Die Schichtdickenabhängigkeit der dünnen magnetischen Fe-Filme auf einem Cu(001)-Einkristall wurden mittels FMR untersucht [76, 89]. In einem Schichtdickenbereich zwischen etwa 2.5 ML bis etwa 3.4 ML nimmt die Linienbreite von etwa 400 G auf etwa 220 G ab [76]. Dabei ist die Meßtemperatur $0.8 T_c$. Die Messungen an den Ni-Filmen auf $Al_2O_3(11\bar{2}0)$ zeigen ebenfalls eine Abnahme der Linienbreite mit steigender Schichtdicke in einem Bereich zwischen 9 \AA und 13.2 \AA (siehe Kap. 5).

In dem hier untersuchten Schichtdickenbereich nimmt die FMR-Linienbreite als Funktion der Schichtdicke zu. Abbildung 6.3 zeigt die Schichtdickenabhängigkeit der Linienbreite der FMR-Spektren. Man sieht, daß die Linienbreite mit zunehmender Schichtdicke von ca. 600 auf 1000 G steigt. Um dieses Verhalten zu verstehen, betrachtet man das Resonanzfeld eines Ensembles der Teilchen an den ferromagnetischen und superparamagnetischen Grenzfällen und zwischen diesen Grenzfällen. Die großen Teilchen im FM (ferromagnetischen)-Grenzfall zeigen das gleiche Resonanzfeld, solange die Anisotropie-

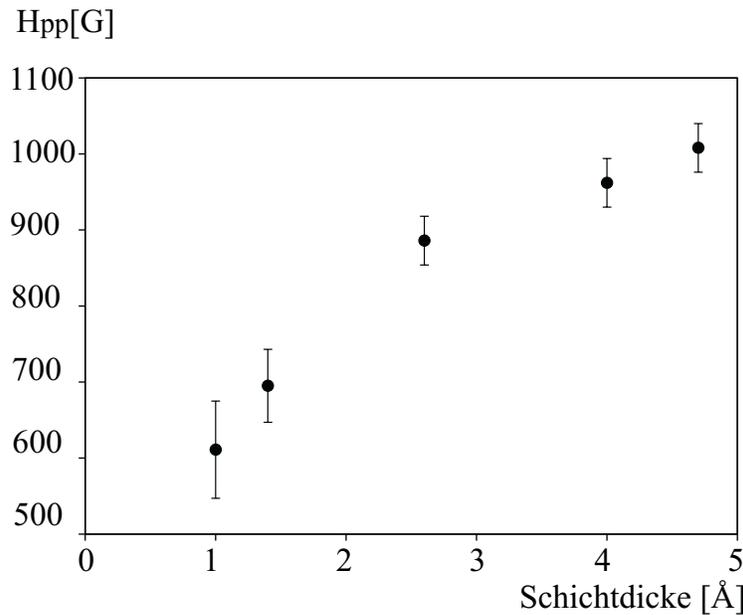


Abbildung 6.3: Die FMR-Linienbreite von Fe als Funktion der nominellen Schichtdicke.

Konstanten (K) gleich sind. Bei einer kleineren Schichtdicke verschiebt sich die Teilchengrößenverteilung zu kleineren Teilchen. Diese ist in Abbildung 6.4 schematisch dargestellt. Wenn sich das Ensemble der ein-domänigen Teilchen zwischen dem isotropen SPM (superparamagnetischen)-Grenzwert und dem FM-Grenzwert befindet, hängt die Anisotropieenergie der kleinen Teilchen vom Teilchenvolumen ab. In diesem Fall ist die Anisotropiebarriere in der Größenordnung der thermischen Energie, so daß das magnetische Moment der Teilchen fluktuiert. Das hat zur Folge, daß sich das Resonanzfeld zum g -Wert hin verschiebt. Hierbei ist die Abhängigkeit der Feldverschiebung des Resonanzfeldes von der Teilchengröße nicht linear. Die Fluktuationsrate hängt mit der Anisotropieenergie zusammen (siehe Kap. 2), so daß mit der Abnahme der Teilchengröße die Fluktuationsrate steigt. Die Fluktuationsrate im Vergleich zur Zeitskala des Experiments gibt an, ob das Ensemble als SPM betrachtet werden kann.

Befindet sich das System im isotropen SPM-Grenzwert, so zeigen die Teilchen ein Resonanzfeld beim g -Wert. Die Tatsache, daß kein isotroper SPM vorliegt, kann meistens der Lage des Resonanzfeldes entnommen werden. Die Resonanzgleichung in Abwesenheit aller Anisotropiefelder ist: $H_0 = \omega/\gamma$. Dieses Resonanzfeld ist nur durch den Zeeman-Term bestimmt, und daher ergibt sich für $g = 2.091$, den Festkörperwert für Fe, bei einer Mikrowellenfrequenz von $\nu = 9.399$ GHz ein Resonanzfeld von $H_0 = 3210$ G.

Mit steigender Belegung in Abb. 6.3 verschiebt sich die Teilchengrößenverteilung von

der SPM-Grenze zur FM-Grenze. Erhöht man die Schichtdicke, wird die Steigung langsamer. Hier erreicht ein Teil der Teilchen den FM-Grenzwert. Da im FM-Grenzwert das Resonanzfeld nicht von der Teilchengröße abhängt, zeigen diese Teilchen das gleiche Resonanzfeld. Dies verlangsamt die Steigung der Linienbreite als Funktion der Schichtdicke.

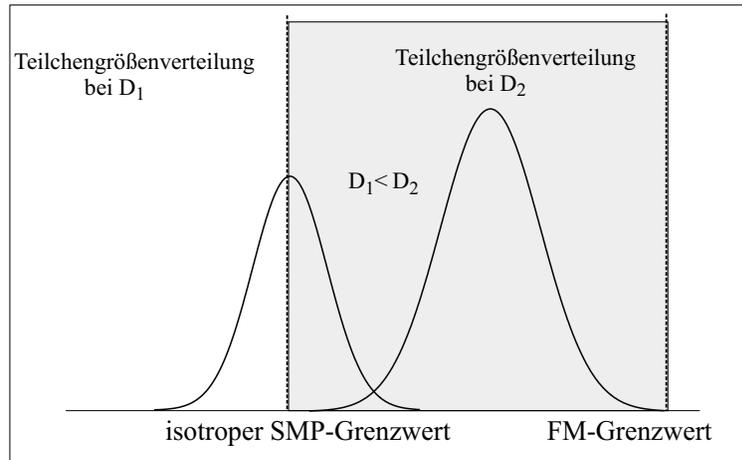


Abbildung 6.4: Mit steigender Schichtdicke verschiebt sich die Teilchengrößenverteilung von der superparamagnetischen Grenze zur ferromagnetischen Grenze. Die Anisotropieenergie der Teilchen zwischen diesen beiden Grenzen skaliert mit dem Teilchenvolumen. Daher weisen sie je nach ihrer Größe verschiedene Resonanzfelder auf und tragen zur FMR-Linienbreite bei.

Darüber hinaus kann im realen System die Breite der Teilchengrößenverteilung mit steigender Schichtdicke zunehmen und eine zusätzliche Zunahme der Linienbreite ΔH_{pp} verursacht werden. Ein Beispiel dafür sind Rh-Teilchen auf Aluminiumoxidfilm, wo Teilchendurchmesser und Teilchenhöhe in Abhängigkeit der Schichtdicke systematisch untersucht wurden [53]. Wenn die Bedeckung von 0.7 \AA auf 4 \AA steigt, neben dem Wachstum der Inselndurchmesser, nehmen die Breite mittlerer Höhe von der Häufigkeit der Inselndurchmesser von 8 \AA auf 17 \AA und die Breite mittlerer Höhe von der Häufigkeit der Inselhöhe von 12 \AA auf 15 \AA [53] zu. Wenn wir diese Daten auch für eine Analyse dieser Experimente zugrunde legen, können das mittlere Teilchenvolumen und die Breite der Teilchengrößenverteilung bei halber Höhe berechnet werden. Dabei wurde die Form eines Halbellipsoids angenommen. Das Ergebnis der Auswertung zeigt, daß das mittlere Teilchenvolumen für 0.7 \AA $V_T = 3.8 \text{ nm}^3$ und für 4 \AA $V_T = 23 \text{ nm}^3$ beträgt. Das Verhältnis der Breite der Teilchengrößenverteilung bei halber Höhe zum mittleren Teilchenvolumen für 0.7 \AA beträgt 1.4, und für 4 \AA beträgt es 1.6. Dies bedeutet eine Zunahme der Breite der Teilchengrößenverteilung, die eine Verbreiterung des FMR-Signals zur Folge hat.

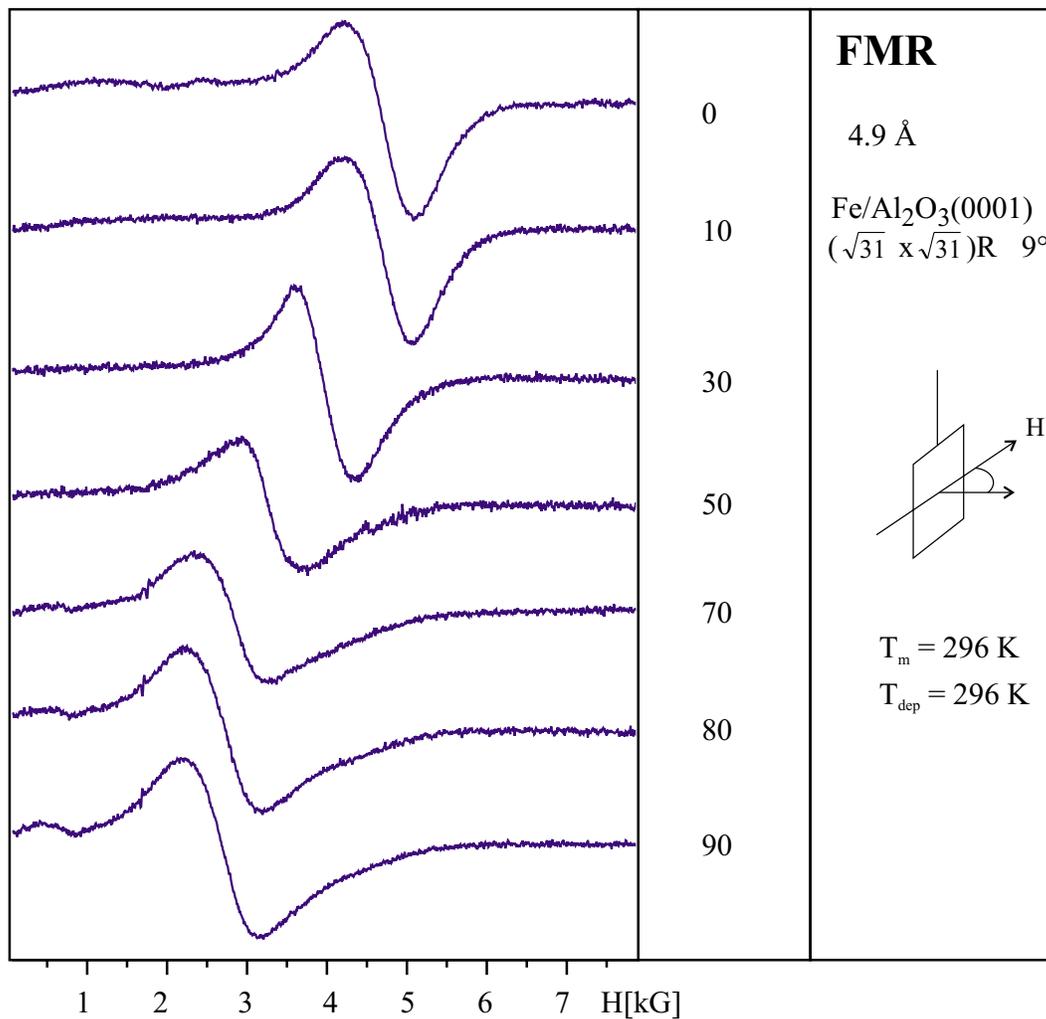


Abbildung 6.5: Die Winkelabhängigkeit der FMR-Spektren für 4.9 Å Fe.

Bisher wurde das Anisotropiefeld als eine Größe zur Verschiebung des Resonanzfeldes angesehen. Um die physikalischen Gründe der Anisotropie zu diskutieren, ist es sinnvoll, nicht nur das effektive Anisotropiefeld, sondern auch die komplette Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes zu messen.

In Abbildung 6.5 sind exemplarisch die FMR-Spektren einer 4.9 Å Fe-Belegung für verschiedene Winkel abgebildet. Fe-Deponate wurden bei Zimmertemperatur aufgebracht und ohne weitere Behandlung direkt gemessen. Man erkennt unstrukturierte Spektren. Das Spektrum für $\theta = 90^\circ$ weist ein Resonanzfeld von $H_0 = 2708$ G auf. Mit abnehmendem Winkel verschiebt sich die Resonanzposition kontinuierlich zu höherem Feld und erreicht bei $\theta = 0^\circ$ den höchsten Wert von 4693 G. Wählt man den Winkel θ größer als 90° ,

so beobachtet man eine analoge Verschiebung der Resonanzlinie zu höherem Feld, die symmetrisch zur abgebildeten verläuft. Somit liegt ein Minimum des Resonanzfeldes bei $\theta = 90^\circ$ vor, d.h., wenn das äußere Magnetfeld parallel zur Kristalloberfläche verläuft, und ein Maximum für senkrechte Geometrie.

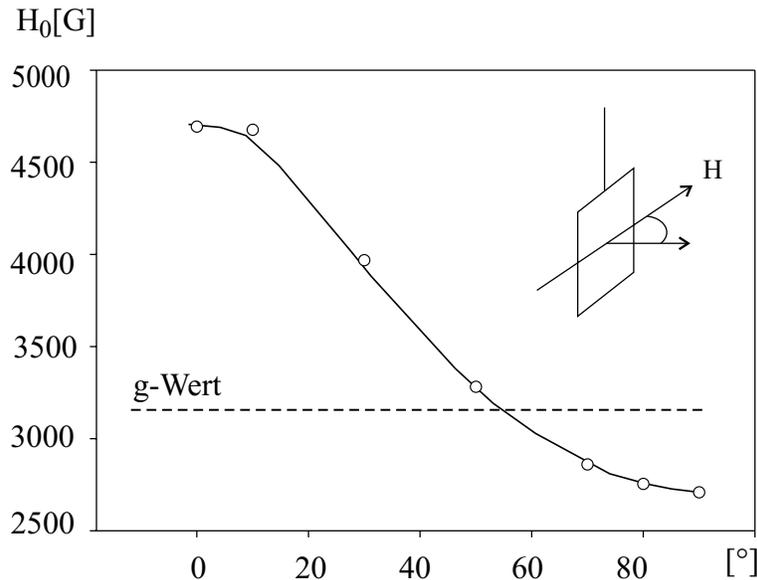


Abbildung 6.6: Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes H_0 für eine nicht getemperte Fe-Probe mit der nominellen Schichtdicke von 4.9 \AA .

Hier handelt es sich um eine uniaxiale Anisotropie. Die leichte Achse der Magnetisierung liegt in der Substratebene. Das effektive Anisotropiefeld ($H_a = H_0(0^\circ) - H_0(90^\circ)$) beträgt etwa 2000 G. Im Falle der kleinen Teilchen gibt es zwei Aspekte, die die Analyse der winkelabhängigen Daten erschweren:

a) Um das Anisotropiefeld bezüglich der Form der Teilchen zu berechnen, ist eine genaue Kenntnis des Aspektverhältnisses (h/r) notwendig.

b) Für die kleinen Teilchen zwischen dem FM-Grenzwert und dem isotropen SPM-Grenzwert führt die thermische Fluktuation der Magnetisierung zu einer Verschiebung des Resonanzfeldes und damit zur Abnahme der gemessenen Anisotropie (siehe oben).

Es ist jedoch möglich, die Anisotropiebeiträge zu diskutieren. Die Form-Anisotropie favorisiert eine Magnetisierung in der Kristallebene, solange das Aspektverhältnis kleiner als Eins ist. Das ist für viele Metallteilchen auf einer Oxidoberfläche wie z.B. Ni-Teilchen auf Saphir der Fall (siehe Kap. 4). Deshalb soll hier die Form-Anisotropie ein großer Beitrag der Anisotropie sein. Ein Beispiel für den Einfluß der Form-Anisotropie sind kleine Co-Teilchen. Die magnetischen Eigenschaften der kleinen Co-Teilchen in einem nominellen

Schichtdickenbereich zwischen 1.4 \AA und 4.6 \AA auf der $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ -Oberfläche wurden mittels FMR systematisch untersucht [15]. Alle Proben zeigen in dem nicht getemperten Zustand eine uniaxiale Anisotropie, die eine Magnetisierung parallel zur Kristallebene favorisiert. Mit steigender Schichtdicke nimmt das effektive Anisotropiefeld zu. Es wurde argumentiert: Da die leichte Achse der Magnetisierung von Co mit der hcp-Struktur entlang der *c*-Achse (senkrecht zur Kristallebene) ist, kann die magnetokristalline Anisotropie nicht die Ursache der beobachteten Magnetisierung in der Kristallebene sein. Hier wurde die Form-Anisotropie, die eine Magnetisierung in der Kristallebene favorisiert, als Ursache des gemessenen Anisotropiefeldes angenommen [15].

Für nicht getemperte 4.9 \AA Fe-Belegung ist die Form-Anisotropie hinreichend, um ein effektives Anisotropiefeld von etwa 2000 G zu erklären, so daß keine weiteren Anisotropie-Beiträge notwendig sind. Es liegt daran, daß z.B. eine magnetokristalline Anisotropie, die über die Spin–Bahn-Kopplung an das Kristallgitter gekoppelt ist, für Fe-Teilchen bei Raumtemperatur kaum zustande kommen kann. Bei einem epitaktischen Wachstum beeinflusst das Substrat die Struktur und das Wachstum der Teilchen. Somit besetzen die Depositionatome beim Wachstum die Plätze der Potentialminima des Substrates, deren Abstände in diesem Fall nicht mit denen von Eisenatomen übereinstimmen, so daß die Teilchen durch einen hohen Grad an Fehlstellen und Versetzungen charakterisiert sind. Dies führt zu einer großen atomaren Unordnung, so daß keine Kristallsymmetrie vorliegt. Folglich existiert keine oder nur eine sehr kleine magnetokristalline Anisotropie. Die kristalline Ordnung läßt sich durch Tempern erhöhen. Die dadurch induzierte Anisotropie läßt sich dann z.B. in der Linienform der getemperten Fe-Proben nachweisen.

6.2 Einfluß des Temperns

Es ist bekannt, daß viele Metalle deponiert auf einer Oxidoberfläche dreidimensional aufwachsen. Das Tempern eines solchen Systems führt in der Regel zu verschiedenen Effekten. Erstens findet Koaleszenz statt, wobei die Teilchen zusammenlaufen und größere Teilchen bilden [37]. In der Regel wandern die Atome der kleinen Teilchen aufgrund ihrer geringeren Adsorptionsenergie, so daß die größeren auf Kosten der kleinen Teilchen wachsen. Zweitens findet Tröpfchenbildung statt [37]. Dies bedeutet, daß Aggregate, die zunächst aufgrund der Adsorptionskinetik relativ flach auf der Oberfläche aufwachsen, bei Energiezufuhr durch Tempern den thermodynamisch günstigeren Zustand einnehmen können, der durch die Wechselwirkung des Substrates mit Deponaten determiniert wird. Vor allem die 3d-Metalle mit höherer Ordnungszahl neigen dazu, möglichst wenig Oxid zu bedecken. Ein

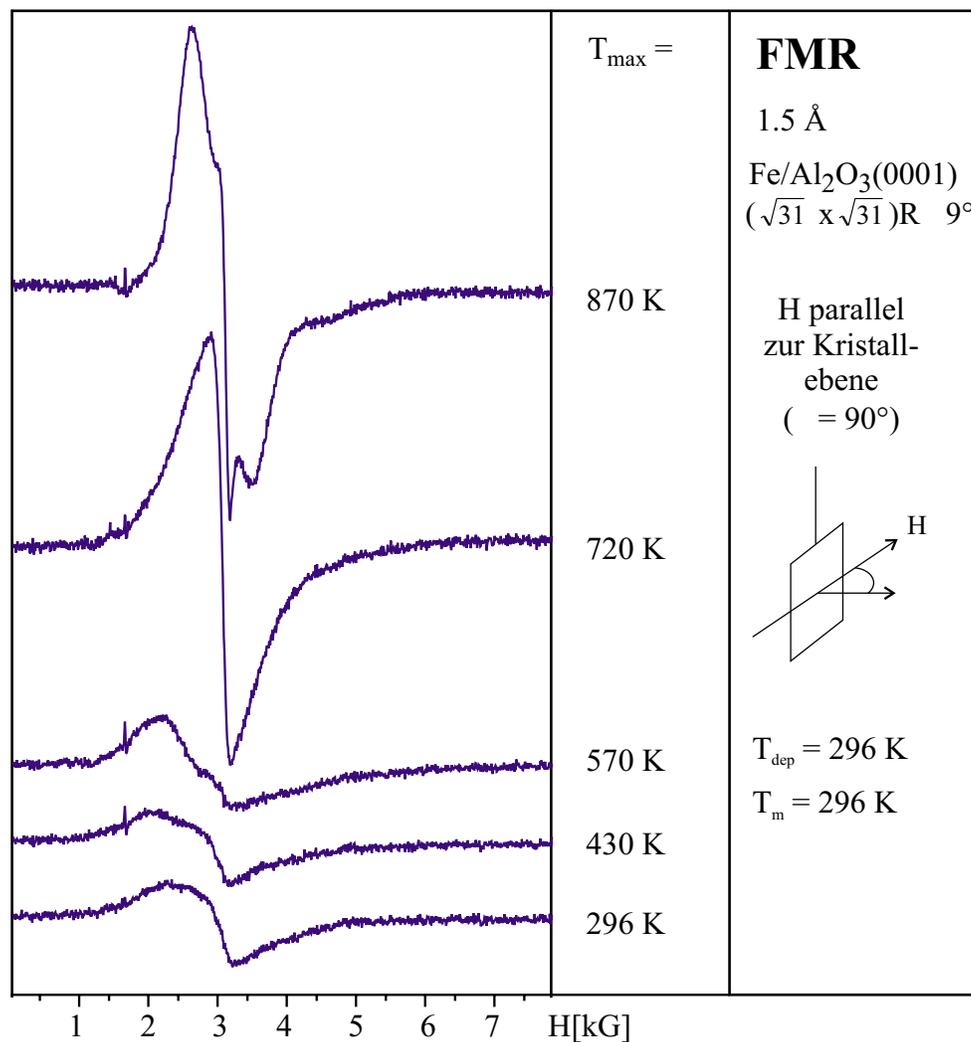


Abbildung 6.7: FMR-Spektren einer Temperserie, die durch aufeinander folgendes, jeweils zehnmütiges Tempern einer 1.5 Å-Belegung von Fe erhalten wurden.

weiterer Effekt ist, daß die Teilchen nach dem Tempren in der Regel einen erhöhten Kristallisationsgrad zeigen. Solche morphologischen und strukturellen Änderungen der Teilchen bewirken drastische Änderungen der Resonanzspektren. Nach dem in dieser Arbeit behandelten Modell erwartet man durch Tempren der Probe eine Zunahme der Signalintensität, da das System mit steigender Teilchengröße eine Abnahme im SPM-Charakter zeigen sollte.

Abbildung 6.7 zeigt die FMR-Spektren einer Temperserie, die durch aufeinander folgendes, jeweils zehnmütiges Tempren einer 1.5 Å-Belegung von Fe erhalten wurden. Die Spektren wurden nach Abkühlen auf Raumtemperatur aufgenommen. Bei den hier gezeigten Spektren liegt das äußere Magnetfeld parallel zur Kristallebene ($\theta = 90^\circ$).

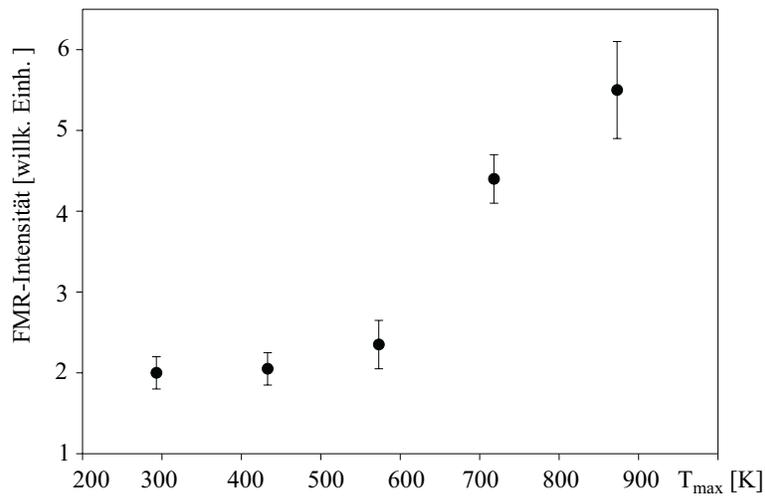


Abbildung 6.8: FMR-Intensität der Temperserie von 1.5 \AA Fe-Belegung als Funktion der Maximaltemperatur.

Man beobachtet mit steigender Maximaltemperatur (T_{\max}), bei der die Probe getempert wurde, eine Zunahme in der Signalintensität. Die Intensität zeigt bis 570 K nur einen leichten und bei höheren Temperaturen einen relativ steilen Anstieg (siehe Abb. 6.8).

Mit der Zunahme der Maximaltemperatur sieht man neben der starken Zunahme der Signalintensität eine Änderung der Linienform. Die nicht getemperte Probe zeigt ein einfaches aber leicht asymmetrisches Signal. Das Signal wird mit steigender Temperatur asymmetrischer, und bei $T_{\max} = 570 \text{ K}$ erkennt man ein Signal mit einer Schulter. In diesem Bereich steigt die Intensität nur sehr langsam. Bei $T_{\max} = 720 \text{ K}$ ist das Signal einfach und fast symmetrisch bei einem Resonanzfeld von 3105 G und zeigt eine Zunahme der Intensität um einen Faktor von 1.9 im Vergleich zum vorherigen Signal. Bei $T_{\max} = 870 \text{ K}$ spaltet sich das Signal auf und zeigt eine steile Flanke bei 3143 G, die nahe am isotropen Resonanzfeld für Eisen (3211 G) liegt. Somit erkennt man ein breites und ein scharfes Signal.

Während die Aufspaltung des FMR-Signals für getemperte Fe-Proben immer auftritt, wurde dieses schmale und fast isotrope Signal nur für kleine Belegungen beobachtet, es tritt bei höheren Belegungen nicht mehr auf (siehe Abschnitt 6.3). Der Ursprung des scharfen Signals konnte bisher nicht geklärt werden. Das breite Signal kann aufgrund der Diskussion im Abschnitt 5.2 auf eine Überlagerung der FMR-Signale der Teilchen verschiedener Größen zurückgeführt werden.

Ein nochmaliges Tempern auf 870 K für 30 min zeigt keine weitere Veränderung. Erhöht

man die Temperatur weiter für 20 min auf 1270 K, läßt sich in FMR- und Auger-Spektren kein Fe mehr auf der Probe nachweisen. Aus diesen Experimenten ergibt sich, daß beim Tempern für 10 min auf 870 K eine stabile Konfiguration der Teilchen auf der Oberfläche erreicht ist, da bei höherem Heizen das Metall von der Oberfläche entfernt wird. Deshalb ist in allen weiteren Kapiteln, in denen von getemperten Proben gesprochen wird, immer ein Tempern für 10 min auf 870 K gemeint.

Die Zunahme der FMR-Intensität ist auf die morphologische Veränderung beim Tempern zurückzuführen. Man erwartet ein Wachstum der Fe-Teilchen beim Tempern, so daß sich eine solche überproportionale Zunahme der Intensität mit dem superparamagnetischen Charakter des Ensembles erklären läßt. Dieses Wachstum bedeutet für ein SPM-Ensemble folgendes: Die kleinen Teilchen, die sich an dem isotropen SPM-Grenzwert befunden haben, wachsen beim Tempern und tragen stärker zur FMR-Signalintensität bei. Die großen Teilchen entwickeln sich beim Wachsen in Richtung des FM-Grenzwertes und tragen ebenfalls stärker zur Intensität bei. Die FMR-Signalintensität kann zusätzlich durch Kristallisation verstärkt werden, da bei der Kristallisation die Atome die Gitterplätze besetzen und so besser magnetisch koppeln können. Eine bessere magnetische Kopplung zwischen den Atomen innerhalb eines Teilchens verursacht ein höheres magnetisches Moment, das zur Zunahme der FMR-Signalintensität führt. Diese Effekte werden im Kap. 8 anhand der AFM-Daten für die Ni-Teilchen genauer diskutiert.

6.3 Temperaturabhängigkeit der Resonanzspektren

Mittels FMR kann man neben den statischen auch die dynamischen Eigenschaften der Magnetisierung untersuchen, indem man z.B. die Temperaturabhängigkeit der Resonanzspektren beobachtet. Eine wesentliche Kenngröße ferromagnetisch gekoppelter Spin-Systeme ist die Curie-Temperatur, d.h. die Temperatur, bei der die thermische Energie die Austauschwechselwirkung aufhebt. Deshalb erwartet man bei dieser Übergangstemperatur ein Verschwinden des ferromagnetischen Resonanzsignals. Darüber hinaus ist die Abnahme der Magnetisierung eines Ensembles kleiner superparamagnetischer Teilchen zusätzlich von der thermischen Fluktuation der Magnetisierung überlagert.

Bisher haben wir die Anisotropieenergie $K_1 \cdot V$ anhand der belegungsabhängigen Messungen verändert. In Analogie dazu wird hier die thermische Energie $k_B \cdot T$ verändert. Eine Temperaturänderung beeinflusst nicht nur die FMR-Intensität, sondern auch das Resonanzfeld sowie die FMR-Linienbreite. Um den Zusammenhang der Temperatur mit dem Resonanzfeld und der FMR-Linienbreite zu verstehen, wird hier ein Modell diskutiert. Ab-

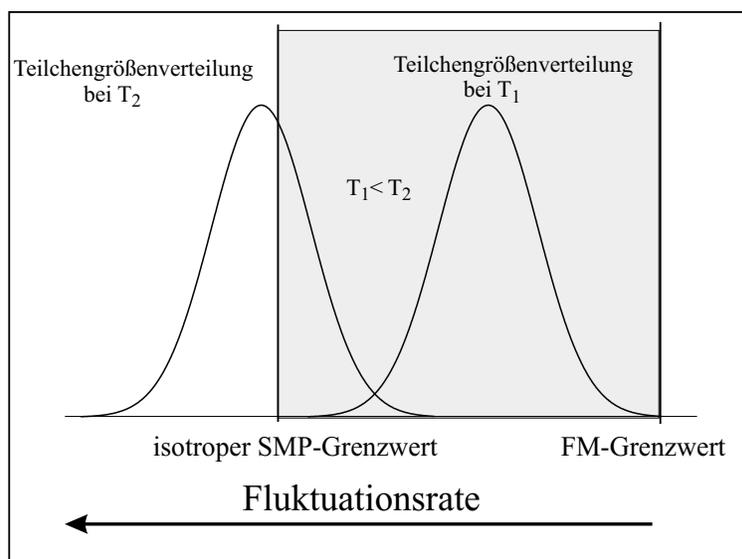


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung der Teilchengrößenverteilung eines Ensembles, die sich mit steigender Meßtemperatur von dem ferromagnetischen Grenzwert zum isotropen superparamagnetischen Grenzwert verschiebt. Mit steigender Meßtemperatur nimmt die Fluktuationsrate des magnetischen Moments zu.

Abbildung 6.9 zeigt eine schematische Darstellung des in dieser Arbeit behandelten Modells.

Die Teilchen haben eine größenabhängige Anisotropieenergie und zeigen daher unterschiedliche Resonanzfelder. Wählt man die Temperatur T_1 so, daß die Teilchengrößenverteilung zwischen dem FM- und dem isotropen SPM-Grenzwert liegt, so führt das zu einer inhomogenen Linienverbreiterung.

Im Gegensatz dazu zeigen die Teilchen im isotropen SPM-Zustand beim Anlegen des äußeren Feldes ein Signal beim g-Wert (entspricht einem Resonanzfeld von 3210 G), so daß daraus keine FMR-Linienverbreiterung folgt.

Mit der Zunahme der Meßtemperatur steigt die Fluktuationsrate der Magnetisierung. Erhöht man die Temperatur, so findet man eine Temperatur T_2 , bei der sich ein Teil der Teilchen aufgrund ihrer thermischen Fluktuation am isotropen SPM-Grenzwert befindet. Somit erwartet man eine Verschiebung des Resonanzfeldes zum g-Wert. Zusätzlich sollte man eine Abnahme der FMR-Linienbreite erwarten, da sich in diesem Fall weniger Teilchen zwischen den beiden Grenzwerten befinden. Diese Hypothese wurde im folgenden anhand der FMR-Experimente überprüft.

Abbildung 6.10 zeigt die FMR-Resonanzspektren für eine getemperte Eisenbelegung von 4.7 \AA auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren

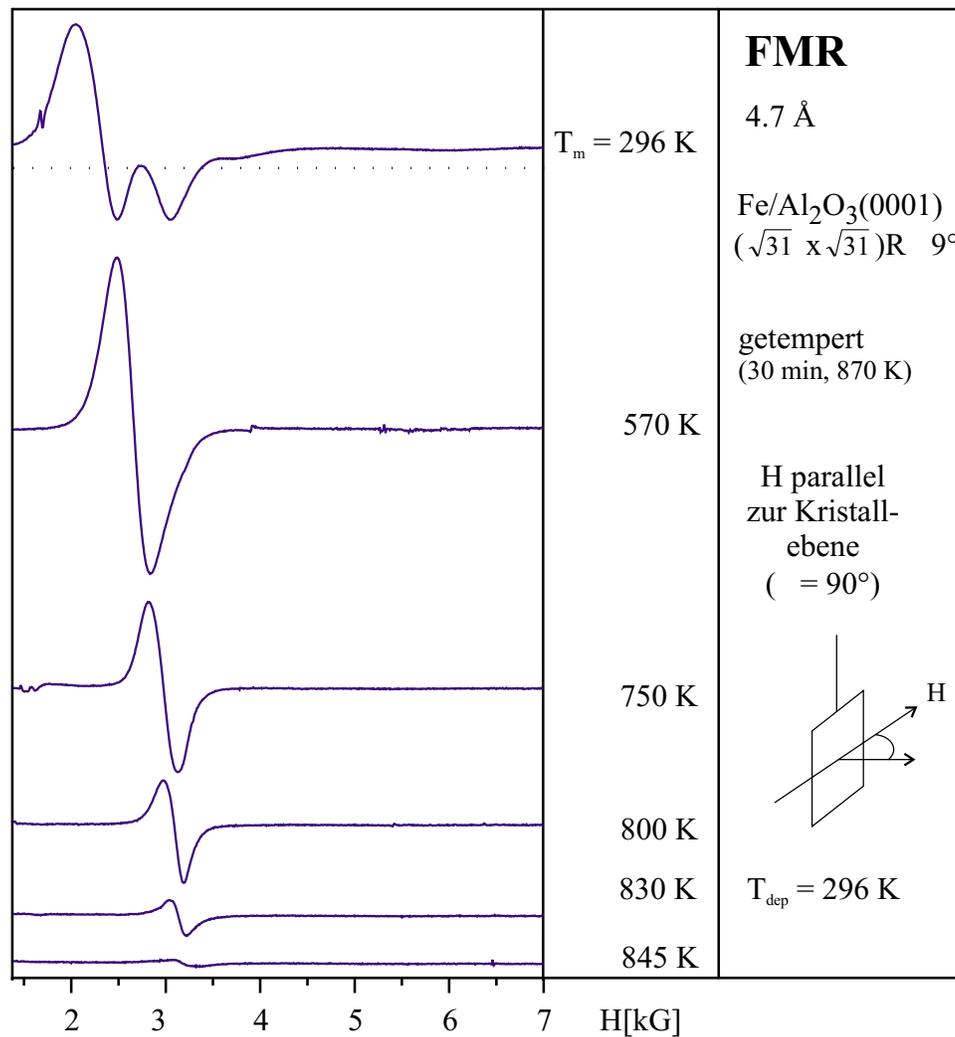


Abbildung 6.10: FMR-Spektren für 4.7 Å Fe (getempert) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur. Mit zunehmender Meßtemperatur nehmen die FMR-Intensität und die Linienbreite ab. Das Signal verschiebt sich in Richtung g-Wert (entspricht 3210 G).

wurden bei einer parallelen Orientierung des äußeren Feldes zur Substratoberfläche ($\theta = 90^\circ$) aufgenommen.

Mit steigender Temperatur erkennt man: a) Die Verschiebung des Resonanzfeldes von 2670 G bei 570 K zu 3190 G bei 845 K, wobei der g-Wert einem Feld von 3210 G entspricht (siehe Abb. 6.11 unten). b) Die Veränderung der Linienform, so daß die Komponenten des aufgespaltenen Signals zuerst zusammenlaufen und anschließend Symmetrisierung und Verschmälerung des Signals von 350 G auf 150 G (siehe Abb. 6.12 oben) aufweisen. c) Die Intensität nimmt ab. Im folgenden werden diese Punkte genauer diskutiert.

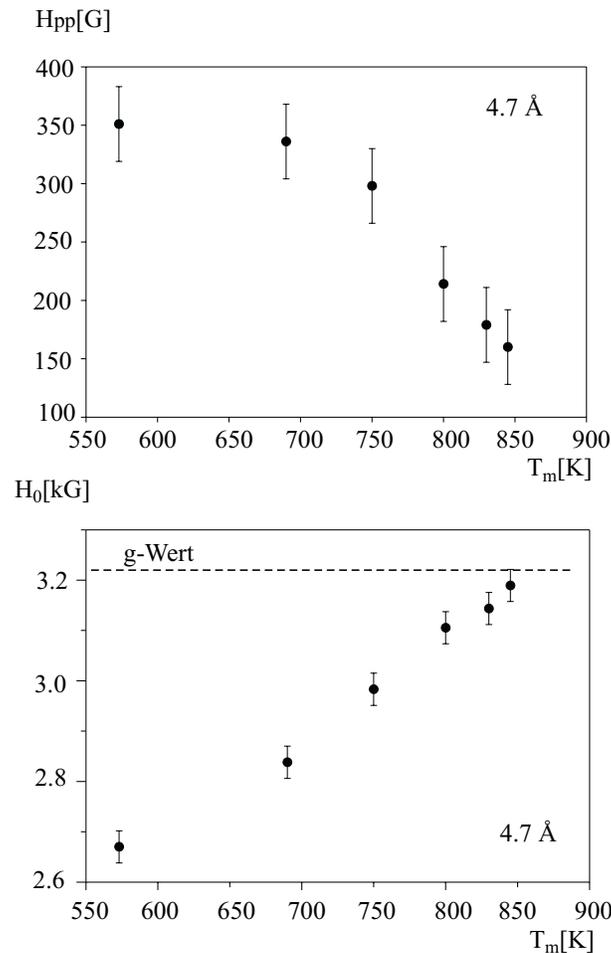


Abbildung 6.11: Auswertung von 4.7 Å getemperter Fe-Belegung. Temperaturabhängigkeit der FMR-Linienbreite (oben) und des Resonanzfeldes (unten).

Vergleicht man diese Temperaturabhängigkeit der Linienbreite mit der eines ferromagnetisch gekoppelten Systems, erkennt man unterschiedliches Verhalten. Die Linienbreiten der ferromagnetisch gekoppelten Systeme als Funktion der Temperatur zeigen ein flaches Minimum unterhalb der Curie-Temperatur und ein starkes Anwachsen in der Nähe der Curie-Temperatur [74]. Dies wurde durch das Verschwinden der Magnetisierung bei der Curie-Temperatur interpretiert [74]. Für ein Ensemble der Teilchen zwischen dem FM- und dem isotropen SPM-Grenzwert entsprechen die Verschiebung des Resonanzfeldes zum g-Wert und die Abnahme der Linienbreite des Signals mit steigender Temperatur dem oben gezeigten Modell.

Betrachten wir nun die Intensität des Resonanzsignals. In Abbildung 6.12 wurde die Intensität des Resonanzsignals, die proportional zum gesamten magnetischen Moment der

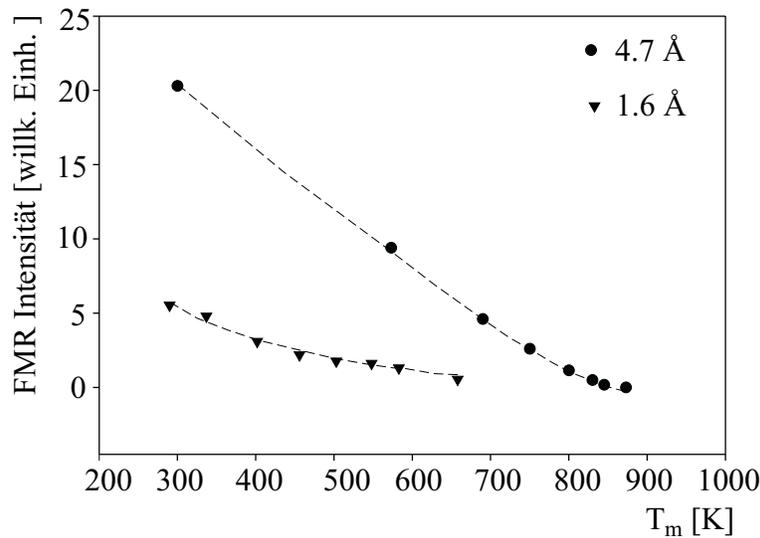


Abbildung 6.12: Temperaturabhängigkeit der FMR-Signalintensität für zwei getemperte Fe-Belegungen auf der $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ -Oberfläche.

Probe ist, als Funktion der Meßtemperatur für zwei verschiedene Bedeckungen aufgetragen. Dieses System weist ein deutlich anderes Verhalten im Vergleich zum Volumen des Festkörpers auf. Ein solches temperaturabhängiges Verhalten ist in der Literatur für Fe-Teilchen [90] und für chemisch behandelte Ni-Teilchen [91–93] bekannt. Um die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments eines Ensembles kleiner Teilchen zu verstehen, muß man zwischen zwei Aspekten unterscheiden.

Zum einen ist das Verschwinden der Magnetisierung bei der Curie-Temperatur wie bei einem Ferromagnetikum (siehe Abb. 2.1). Die Austauschwechselwirkung zwischen den lokalisierten Momenten sorgt für die Existenz dieser kritischen Temperatur (Curie-Temperatur) [94]. Die Magnetisierung ändert sich von tiefer Temperatur bis in die Nähe der Curie-Temperatur schwach und fällt in der Nähe der Curie-Temperatur schnell ab. Zum zweiten gibt es für kleine Teilchen einen zusätzlichen Kanal des Intensitätsverlusts. Dies ist die thermische Fluktuation der Magnetisierung im Raum, wenn die thermische Energie vergleichbar mit der magnetischen Anisotropie wird. Wenn die Fluktuationsrate schneller als die Zeitskala des Experiments ist, wird das System superparamagnetisch genannt. In der FMR-Spektroskopie führen beide Effekte zur Abnahme der spektralen Intensität sowie der beobachteten magnetischen Anisotropie.

Um diesen Effekt zu veranschaulichen, wurde die temperaturabhängige Magnetisierung von Fe im Volumen für Teilchen verschiedener Größe mit Hilfe der Langevin-Funktion $L(x)$

simuliert. Dazu wurde Gleichung (2.16) für Teilchen verschiedener Größen benutzt (siehe Kap. 2).

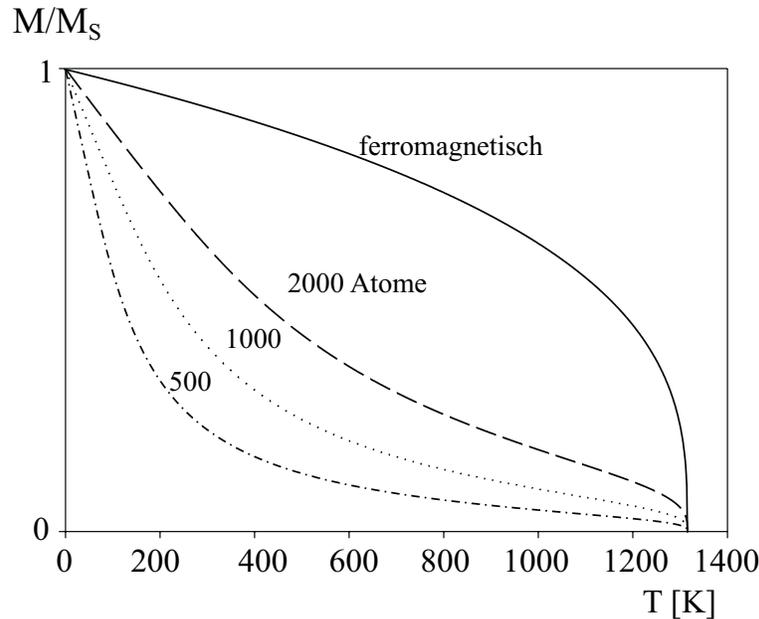


Abbildung 6.13: Temperaturabhängige Magnetisierung von Fe im Volumen des Festkörpers (durchgezogene Linie) im Vergleich zu derjenigen für drei verschiedene Teilchengrößen (2000, 1000, 500 Atome). Die temperaturabhängige Magnetisierung für die Teilchen ist mit der Langevin-Funktion moduliert, um der thermischen Fluktuation der Magnetisierung Rechnung zu tragen. $T_c = 1316$ K.

Das Ergebnis ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Hier wurde die Molekularfeldnäherung für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung im Volumen angenommen [1]. Die Langevin-Funktion beschreibt die thermische Fluktuation der Magnetisierung. Die Zahlen zeigen die Anzahl der Fe-Atome, die über die Austauschwechselwirkung ferromagnetisch gekoppelt sind. Man erkennt die starke Teilchengrößenabhängigkeit von M/M_s . Je kleiner die Teilchen sind, desto stärker die Abweichung der Kurven vom ferromagnetischen Zustand.

Man sieht für die Teilchen mit z.B. 500 Atomen eine schnelle Abnahme von M/M_s bei niedrigen Temperaturen, die bei hohen Temperaturen abflacht. Mit steigender Teilchengröße verschiebt sich das Verhalten zum ferromagnetischen Zustand. Hier sind die Atome innerhalb eines Teilchens ferromagnetisch gekoppelt, während die Teilchen dieses Ensembles aufgrund ihres Abstands nicht ferromagnetisch koppeln.

Es stellt sich nun die Frage, wie stark die Teilchen miteinander gekoppelt sind. Ei-

ne Austauschwechselwirkung zwischen den Teilchen ist ausgeschlossen, da diese nur bei atomaren Abständen wirksam ist. Bei diesen Bedeckungen ist der Abstand zwischen den Teilchen in der Größenordnung von einigen nm (siehe unten). Darüber hinaus ist eine Dipol–Dipol-Wechselwirkung zwischen den Teilchen möglich, da diese eine langreichweitige Wechselwirkung ist. An dieser Stelle soll die Größe der Dipol–Dipol-Wechselwirkung abgeschätzt werden.

Das Dipolfeld ist das Feld, das in einem ferromagnetischen Körper an einem Aufpunkt i durch die Anwesenheit umgebender Dipole hervorgerufen wird. Dieses Dipolfeld berechnet sich für Punktdipole nach der bereits in Kap. 2 vorgestellten Gleichung (2.11). Hierbei stellen die μ_j 's die magnetischen Momente aller weiteren Teilchen in dem betrachteten Körper dar und r_{ij} den Ortsvektor, der die beiden Teilchen i und j verbindet. Die Berechnung mit Hilfe von Punktdipolen ist für reale Systeme nur eine Näherung.

Dabei wurden näherungsweise die morphologischen Daten (der mittlere Abstand der Teilchen und die mittlere Anzahl der Atome pro Teilchen) aus dem AFM-Experiment von 4 Å Ni-Belegung auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ nach dem Tempern angenommen. Die AFM-Messungen für Ni wurden auf dem gleichen Substrat durchgeführt. Da beim heterogenen Wachstum die Teilchendichte stark von der Defektdichte des Substrates abhängt, ist diese Annahme gerechtfertigt. Man nehme nur die Wechselwirkung vier erster Nachbarn und vier zweiter Nachbarn eines Teilchens an, die regelmäßig an den Punkten eines Gitters gebunden sind. Das Ergebnis zeigt für das Dipolfeld einen Wert von 730 G, der im Vergleich zu einem typischen effektiven Anisotropiefeld klein ist. Es soll hier erwähnt werden, daß bei dieser Abschätzung die Fluktuation des magnetischen Moments der Teilchen nicht berücksichtigt wurde.

Eine temperaturabhängige Messung wurde ebenfalls für eine 1.6 Å Ni-Belegung nach dem Tempern durchgeführt. Abbildung 6.14 stellt die Spektren dar. Die Resonanzsignale zeigen hier ebenfalls eine aufgespaltene Form mit einem schmalen Signal bei etwa 3150 G, die nahe an der isotropen Resonanzposition für Eisen (3211 G) liegt. Mit steigender Temperatur zeigt dieses Signal keine Änderung im Resonanzfeld. Die anderen Komponenten verschieben sich zum g -Wert und oberhalb von 500 K vermischen sich diese Komponenten mit dem schmalen Signal. Somit nimmt die Linienbreite des Gesamtsignals ab. Man erkennt auch eine Abnahme der Intensität und der Linienbreite des Gesamtsignals mit der Zunahme der Temperatur, was im folgenden diskutiert wird.

Die Abnahme der Signalintensität mit steigender Temperatur wurde in Abb. 6.12 zusammen mit der von der 4.7 Å-Probe eingetragen. Der Unterschied der Intensitäten zwischen 4.7 Å- und 1.6 Å-Proben hat zwei Gründe (siehe Abb. 6.12). Der Unterschied liegt

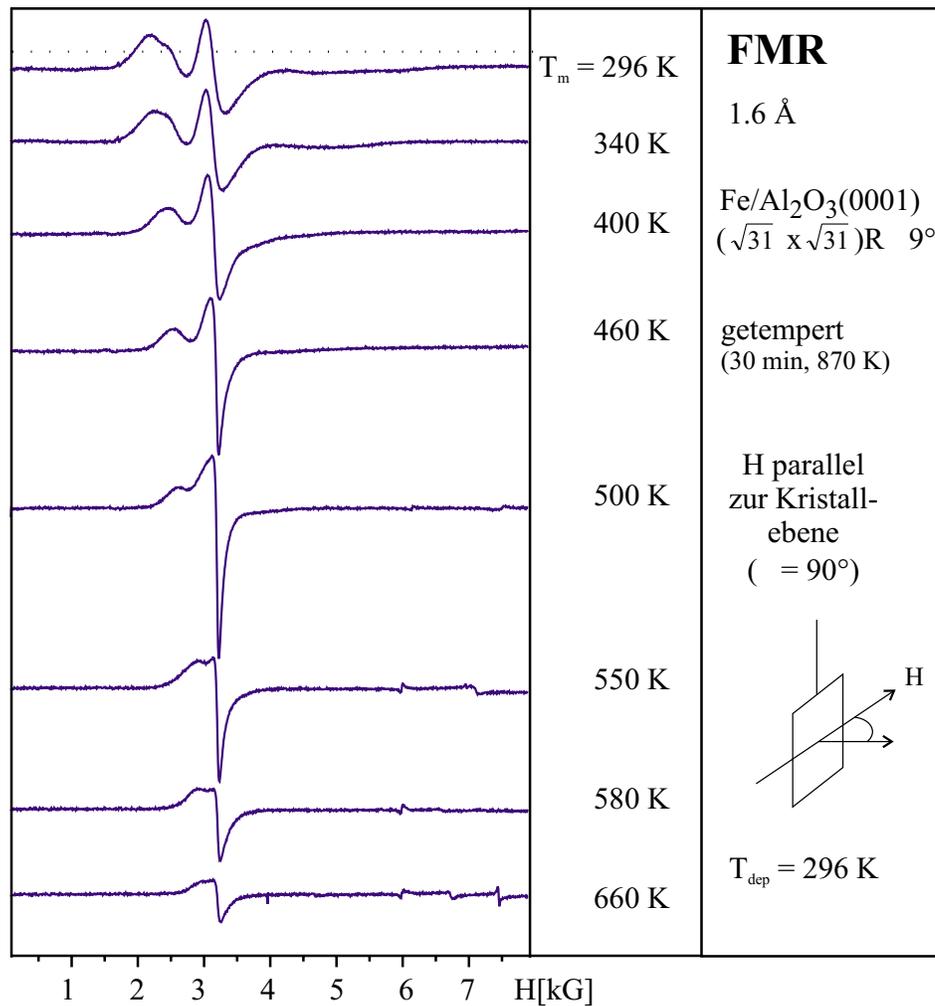


Abbildung 6.14: FMR-Spektren für 1.6 \AA Fe auf der $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ -Oberfläche (getempert) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur. Mit zunehmender Meßtemperatur nehmen die FMR-Intensitäten ab.

zum einen an dem gesamten magnetischen Moment der Probe, das für 1.6 \AA kleiner ist, zum anderen an dem Einfluß der thermischen Fluktuation. Die thermische Anregung sollte dazu führen, daß die kleinen Anisotropiebarrieren überwunden werden können und das magnetische Moment frei rotieren kann. Somit liegt für die kleinsten Teilchen des Ensembles bereits nach geringer thermischer Anregung isotroper SPM vor, der zu einer Resonanzlage von $H = 3210 \text{ G}$ führt. Diese Teilchen tragen nur wenig zur Intensität bei. Die Linienbreite spiegelt den Teil der Teilchen des Ensembles wider, der oberhalb des isotropen SPM-Grenzwertes liegt.

Da die Resonanzlage der das Gesamtspektrum ausmachenden Einzellinien durch das

effektive Anisotropiefeld bestimmt wird, muß dieses mit zunehmender Temperatur abnehmen. Hierfür können zwei Mechanismen diskutiert werden. Einerseits kann die Anisotropie selbst temperaturabhängig sein. Nimmt man an, daß hier die Anisotropie hauptsächlich durch das Dipolfeld bestimmt ist, sollte man in dem betrachteten Temperaturintervall keine zu große Abhängigkeit erwarten, weil sie direkt derjenigen der Magnetisierung entspricht (siehe Kap. 2). Daher sollte man erwarten, daß die Form-Anisotropie bei der Curie-Temperatur verschwindet. Andererseits bewirkt eine geringe thermische Fluktuation des magnetischen Moments ein kleineres effektives Anisotropiefeld, das auf das Moment wirkt. Somit rücken die Resonanzpositionen der Einzellinien mit zunehmender Temperatur kontinuierlich auf 3210 G zu. Dies erklärt sowohl die Intensitätsabnahme als auch die Linienverschmälerung und die Verschiebung des Signals zum g-Wert.

