

# Kapitel 7

## FMR von Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)(1×1)

Die Wechselwirkung zwischen den Metalldeponaten und dem Substrat kann die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Deponate stark modifizieren [69]. Eine Veränderung der Substratoberfläche beeinflusst die Grenzfläche und damit die Wechselwirkung mit den Deponaten. Diese kann die Nukleation, Diffusion und das Wachstum der Teilchen beeinflussen und schließlich zur Änderung von Teilchengröße, Teilchenform und Kristallisationsgrad führen. Solche Veränderungen korrelieren direkt mit den magnetischen Eigenschaften des Systems. Um diese Zusammenhänge zu untersuchen, sollen hier die Experimente des Wachstums von Fe auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)(1×1)-Oberfläche vorgestellt und anschließend mit den Resultaten für die Deposition auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)( $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ )R±9°-Oberfläche verglichen werden.

### 7.1 Belegung bei Raumtemperatur

Während die rekonstruierte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)( $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ )R±9°-Oberfläche Al-terminiert und in den oberen Lagen Sauerstoff-verarmt ist, ist die unrekonstruierte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)(1×1)-Oberfläche dadurch gekennzeichnet, daß sie die zu erwartende Stöchiometrie des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an der Oberfläche aufweist (siehe Kap. 4). Mittels LEED kann man zwischen den beiden Oberflächen unterscheiden. Die AFM-Daten von Ni auf der rekonstruierten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Oberfläche zeigen ein dreidimensionales Wachstum (siehe Kap. 4). Man erwartet ebenfalls ein dreidimensionales Wachstum von Fe auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Oberfläche. Aus der Literatur ist das 3-D-Wachstum der Fe-Deponate auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02)- und der amorphen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche bekannt (siehe [69, 70]). In der Literatur gibt es keine experimentellen Erkenntnisse über einen direkten Vergleich des Magnetismus mit der Struktur von Fe-Teilchen auf diesen beiden Oberflächen. In diesem Abschnitt sollen diese Unterschiede für die nicht getemperten Proben diskutiert werden.

Die rekonstruierte Oberfläche ist an den Domänengrenzen gestört (siehe Kap. 4). Deshalb kann diese Oberfläche als eine Fläche mit Defekten betrachtet werden. Da die Inseln bevorzugt an den Substratdefekten nukleieren, erwartet man eine größere Inseldichte im Vergleich zur unrekonstruierten Oberfläche. Eine niedrige Inseldichte bedeutet, daß die Inseln auf der unrekonstruierten Oberfläche im Mittel größer sein müssen. Für die kleinen Teilchen skaliert die Anisotropieenergie mit der Teilchengröße. Daher erwartet man von der Probe, die auf der unrekonstruierten Oberfläche präpariert wurde, eine größere Anisotropie bzw. ein tieferes Resonanzfeld bei paralleler Geometrie ( $\theta = 90^\circ$ ). Dabei wurde angenommen, daß die Anisotropiekonstanten der beiden Proben gleich sind. Neben einer stärkeren Anisotropie erwartet man auch eine größere FMR-Signalintensität der größeren Teilchen (siehe Kap. 2).

Wir vergleichen nun die Spektren von Fe auf der unrekonstruierten mit einer vergleichbaren Bedeckung von Fe auf der rekonstruierten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Oberfläche. Die FMR-Spektren von Fe-Proben auf der unrekonstruierten und auf der rekonstruierten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Oberfläche zeigen große Unterschiede.

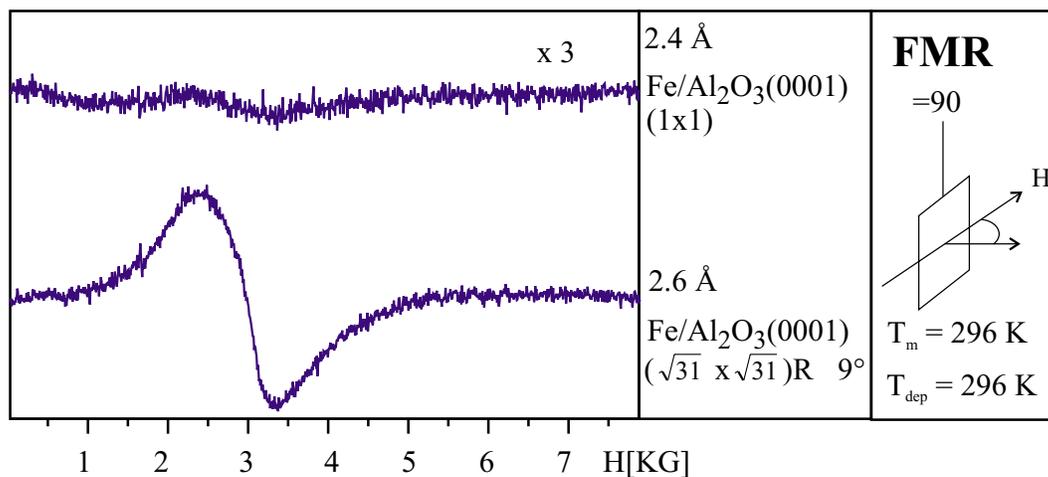


Abbildung 7.1: Oben: 2.4 Å-Belegung von Fe auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)(1×1)-Oberfläche direkt nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur. Unten: 2.6 Å-Belegung von Fe auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R±9°-Oberfläche direkt nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur.

Abbildung 7.1 zeigt die FMR-Spektren von 2.6 Å Fe auf der rekonstruierten Oberfläche mit einer vergleichbaren Bedeckung (2.4 Å) von Fe auf der unrekonstruierten Oberfläche. Vergleicht man die beiden Spektren, die den Zustand direkt nach der Belegung bei Raumtemperatur wiedergeben, so stellt man fest, daß die Linienform und die Linienbreite der beiden nicht getemperten Proben identisch sind. Das System Fe auf der rekonstruierten

Oberfläche zeigt ein Resonanzfeld von  $H_0 = 2983$  G und eine Linienbreite von  $\Delta H_{pp} = 970$ . Das System Fe auf der unrekonstruierten Oberfläche zeigt ein Resonanzfeld von  $H_0 = 2807 \pm 68$  G und eine Linienbreite von  $\Delta H_{pp} = 985 \pm 136$  G. Alle untersuchten Proben auf den beiden Oberflächen zeigen eine uniaxiale *out-of-plane*-Anisotropie mit einer leichten Achse der Magnetisierung in der Kristallebene. Ferner sieht man, daß die Intensität des Spektrums bezüglich des Deponats auf der unrekonstruierten Fläche deutlich geringer ist als die des Deponats auf der rekonstruierten Oberfläche, was unserer Erwartung nicht entspricht. Dieses unterschiedliche Verhalten ist ein Beispiel für den Einfluß des Substrats, und es liegt an der unterschiedlichen Wechselwirkung der Fe-Teilchen mit den beiden Substraten.

Die FMR-Signalintensität bei konstanter Temperatur hängt von dem magnetischen Moment der Teilchen ab [31]. Die Anordnung der Deponatatome in den ersten Lagen ist stark von dem Substrat beeinflusst. Eine substratinduzierte Gitteraufweitung oder Gitterspannung verändert das magnetische Moment und damit die FMR-Signalintensität. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, den Misfit zwischen Fe und dem Substrat auszurechnen.

Die unrekonstruierte Saphir-Oberfläche ist stöchiometrisch. Unter der Annahme, daß die Oberfläche des unrekonstruierten Saphirs Sauerstoff-terminiert ist, wurde der Misfit abgeschätzt. Die Sauerstoff-Atome im Saphir wurden idealerweise in einer hcp-Struktur angeordnet. Dies wurde schematisch in der Abb. 7.2 dargestellt. Im Gegensatz zum Substrat hat die bcc-Fe(100)-Fläche eine quadratische Oberflächen-Einheitszelle. Diese Fläche zeigt unterschiedliche Misfits von +2.5 % (Kontraktion des Deponats gegen das Substrat) und -11 % (Ausdehnung des Deponats gegen den Substrat) in zwei Richtungen der Substratebene. Die Oberflächen-Einheitszelle der Fe(110)-Orientierung ist eine Raute mit dem kleinen Winkel von  $70.5^\circ$  (siehe Abb. 7.2). Mit der Annahme, daß sich dieser Winkel an den des Substrats ( $60^\circ$ ) anpaßt, beträgt der Misfit etwa -11 % (Ausdehnung des Deponats gegen das Substrat). Die bcc-Fe(111)-Fläche besitzt die passende Symmetrie, ist aber keine dichtgepackte Fläche und hat einen Misfit von +44 % (Kontraktion des Deponats gegen das Substrat). Auch dieser Misfit ist viel größer als der der realen epitaktischen Systeme.

Die Struktur der rekonstruierten Oberfläche wurde von Renaud et al. mit Hilfe von Röntgenbeugung bestimmt [95]. Die obersten zwei atomaren Lagen bestehen aus den Aluminiumatomen, die in hexagonalen Domänen angeordnet sind und einen mittleren Atom-Atom-Abstand besitzen, den man nahe an metallischem Al(111) (eine Aufweitung von 4 %) [95] vorfindet. Im Zentrum der Domänen liegen die Atome in einem geordneten Zustand vor, während die Domänenränder durch starke Unordnung charakterisiert sind [48,62]. Im folgenden wird ein mögliches Wachstum der niedrigindizierten Fe-Flächen auf einer idealen Al(111)-Fläche mit hexagonaler Symmetrie diskutiert. Die Fe(100)-Fläche

zeigt unterschiedliche Misfits von  $-3.3\%$  und  $-16\%$  (Ausdehnung des Deponats gegen das Substrat) in zwei Richtungen der Substratebene. Der Misfit der Fe(110)-Orientierung mit der Annahme, daß sich der kleine Winkel der Raute ( $70.5^\circ$ ) an den des Substrats ( $60^\circ$ ) anpaßt, beträgt etwa  $-16\%$  (Ausdehnung des Deponats gegen das Substrat). Die Fe(111)-Fläche zeigt einen Misfit von  $+36\%$  (Kontraktion des Deponats gegen das Substrat). Auch hier ist Misfit viel größer als der der realen epitaktischen Systeme.

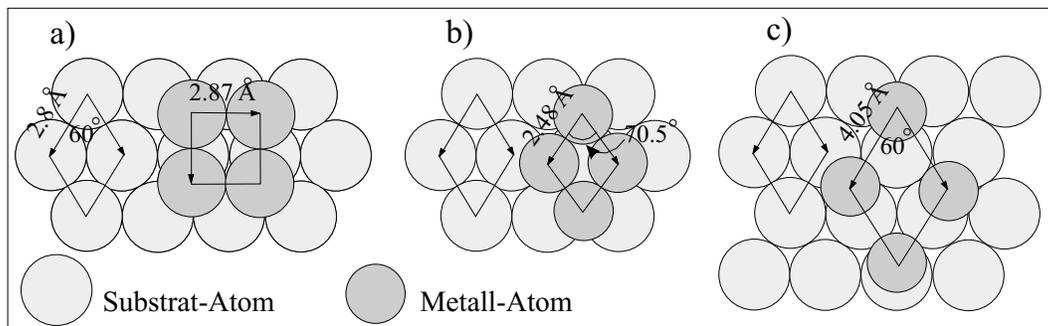


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der niedrigindizierten Flächen von bcc-Fe auf einem Substrat mit hexagonaler Symmetrie. Die entsprechenden Oberflächen-Einheitszellen sind gekennzeichnet. a) Fe(100)-Fläche, b) Fe(110)-Fläche, c) Fe(111)-Fläche.

Um in den epitaktischen Systemen die starke Spannung zwischen dem Deponat und dem Substrat abzubauen, kann sich eine Überstruktur bilden. Man findet Beispiele in der Literatur von Metallen auf Oxidoberflächen wie z.B. das System Ti auf MgO, wobei nach dem Tempern eine  $2 \times 2$ -Überstruktur von Ti mittels RHEED (*reflection high-energy electron diffraction*) beobachtet wurde [96]. Hier gibt es die Möglichkeit, daß Fe durch eine Überstruktur an die Unterlage angepaßt wird, so daß in diesem Fall drei Einheitszellen von Fe(111) auf vier Einheitszellen des Substrats mit kleinem Misfit passen können.

Es gibt verschiedene strukturelle Phasen von Fe. Magnetisch relevant ist die  $\gamma$ -Fe-Phase, die in einer fcc-Struktur angeordnet ist.  $\gamma$ -Fe ist ein gutes Beispiel dafür, daß der Magnetismus durch strukturelle Veränderungen stark beeinflusst wird. Über die strukturellen und magnetischen Eigenschaften des epitaktischen Systems fcc-Fe/Cu(100) wurde in der Literatur berichtet [97–99]. Für Schichtdicken  $d \leq 4$  ML sind die Filme in einer tetragonal verzerrt kubisch-ferromagnetischen (fct-FM) Phase (I) mit einer Magnetisierung, die senkrecht zur Filmebene steht. Im Schichtdickenbereich zwischen 4 und 11 ML kann eine zweite Phase (II) stabilisiert werden, die kubisch flächenzentriert-antiferromagnetisches (fcc-AFM) Eisen aufweist. Diese Struktur geht bei der Oberflächenlage in fct-FM über mit einer zur Substratebene senkrechten Magnetisierung. Schließlich erhält man kubisch

raumzentriert-ferromagnetisches (bcc-FM) Eisen für Schichtdicken  $d > 11$  ML, mit einer Magnetisierung, die in der Filmebene liegt (Phase III). Moruzzi et al. haben theoretisch die magnetischen Eigenschaften von fcc-Fe berechnet [100]. Sie berichten, daß fcc-Fe in einer ferromagnetischen Phase und auch in einer nicht-magnetischen Phase existieren kann. Dabei hängt das magnetische Moment des fcc-Eisens vom atomaren Volumen des fcc-Fe ab. Ofuchi et al. haben das System [fcc-Fe/Cu(M)] ( $M = \text{Au, Ni}$ ) mittels EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*) und VSM (*vibrating sample magnetometry*) untersucht [101]. Sie beobachten eine nicht magnetische Phase von fcc-Fe, wenn der interatomare Abstand von 1.8 % abnimmt. Hingegen hat eine Zunahme von 1 % des interatomaren Abstands ein magnetisches Moment von  $2.7 \mu_B$  zur Folge. Für das System Fe auf unrekonstruiertem Saphir ist eine strukturelle Veränderung durch die Wechselwirkung der Fe-Atome mit dem Substrat möglich. Eine kleine Änderung der interatomaren Abstände kann das magnetische Moment pro Fe-Atom stark beeinflussen und zur Abnahme des magnetischen Moments und damit auch zur Abnahme der FMR-Signalintensität führen.

Ausgehend von dem oben diskutierten Misfit erkennt man, daß die Fe-Teilchen auf der unrekonstruierten Saphir-Oberfläche im Vergleich zu denen auf der rekonstruierten Saphir-Oberfläche unterschiedliche Misfits aufweisen. Somit sind die atomaren Abstände der Fe-Atome auf dem jeweiligen Substrat unterschiedlich. Dies kann das magnetische Moment der Teilchen stark beeinflussen (siehe oben genanntes Beispiel von  $\gamma$ -Fe). In diesem Sinne ist die schwache Signalintensität der Fe-Teilchen auf der unrekonstruierten Saphir-Oberfläche darauf zurückzuführen, daß das magnetische Moment der Fe-Teilchen auf der unrekonstruierten Saphir-Oberfläche im Vergleich zu dem auf der rekonstruierten Saphir-Oberfläche kleiner ist, so daß die Grenzflächenatome der Teilchen nicht oder nur sehr schwach ferromagnetisch gekoppelt sind. Das Tempern dieses Systems kann neben der Koaleszenz auch eine Veränderung der interatomaren Abstände innerhalb der Teilchen bewirken. Daher ist es sinnvoll, den Einfluß des Temperns auf die beiden Systeme zu vergleichen.

## 7.2 Einfluß des Temperns

Wir haben im letzten Kapitel am Beispiel von Fe auf der rekonstruierten Saphir-Oberfläche gezeigt, daß das Tempern des Systems auf erhöhte Temperaturen zu einer signifikanten Veränderung des FMR-Signals und auch zu einer Zunahme der FMR-Signalintensität führt. Das Tempern der Fe-Deponate auf der unrekonstruierten Saphir-Oberfläche zeigt deutliche Unterschiede in Linienform, Lage und auch Intensitätssteigerung im Vergleich zu Fe auf

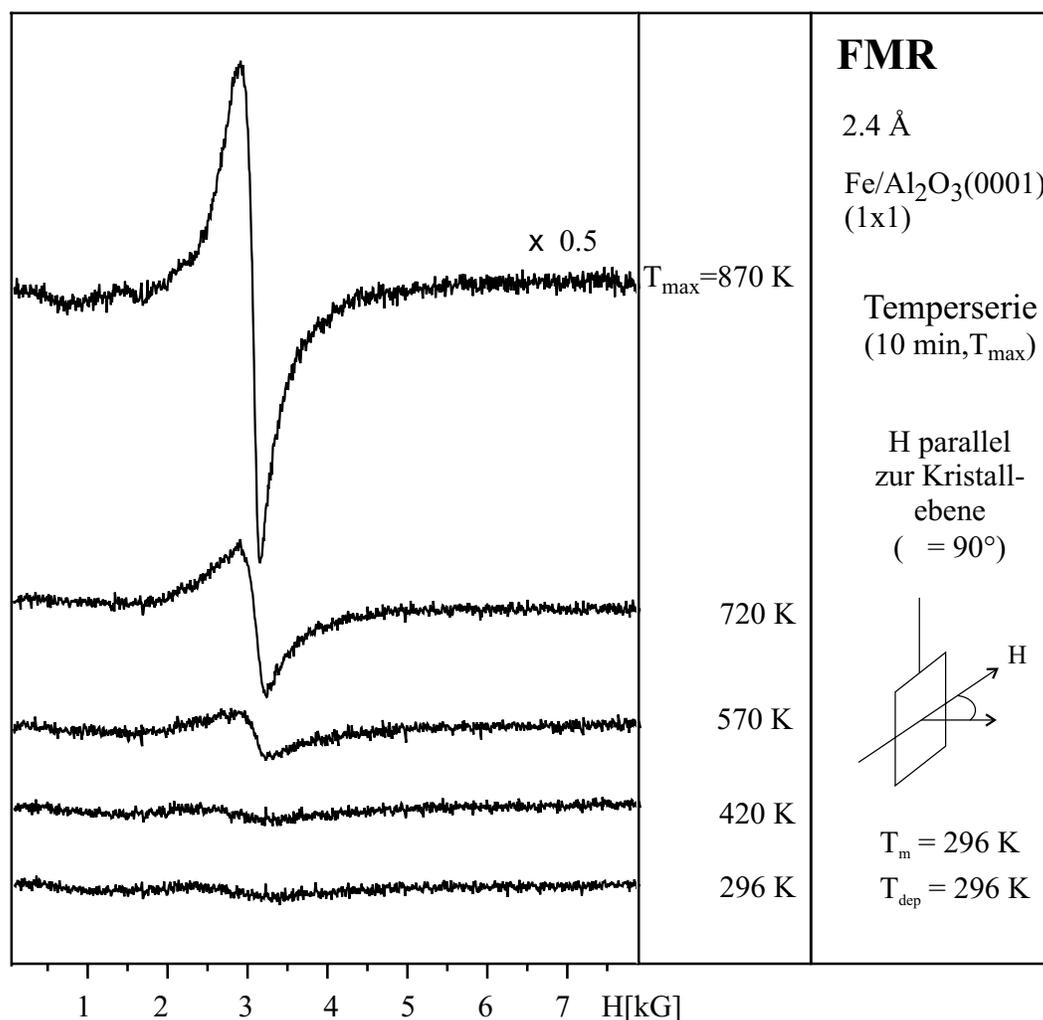


Abbildung 7.3: FMR-Spektren einer Temperserie, die durch aufeinander folgendes Tempern einer 2.4 Å-Belegung Fe auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)(1×1)-Oberfläche erhalten wurden.

der unrekonstruierten Saphir-Oberfläche. In diesem Abschnitt wird zunächst der Einfluß einer Erwärmung auf die FMR-Spektren diskutiert. Dann werden die Spektren der beiden getemperten Proben direkt verglichen.

In Abbildung 7.3 sind die Spektren einer Temperserie der 2.4 Å Fe-Belegung auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)(1×1)-Oberfläche dargestellt. Die Probe wurde in Schritten von 150 K von Raumtemperatur bis 870 K jeweils für 10 min getempert. Die Spektren wurden nach Abkühlen auf Raumtemperatur bei der Standardgeometrie ( $\theta = 90^\circ$ ) aufgenommen. Die Ergebnisse der Auswertung dieser Temperserie sind in Abbildung 7.4 zusammengefaßt.

Das FMR-Signal der nicht getemperten Probe zeigt eine sehr schwache Intensität. Nach

dem sukzessiven Temporn nimmt die Signalintensität zuerst langsam und ab etwa 600 K schnell zu (siehe Abb. 7.4.a).

Die Linienbreite  $\Delta H_{pp}$  bleibt bis 420 K im Rahmen der Meßgenauigkeit fast konstant auf etwa 1000 G (siehe Abb. 7.4.b). Dann sinkt die Linienbreite schnell bei 570 K auf 370 G, und bei weiteren Temperschritten auf 870 K nimmt sie kontinuierlich bis zu einem relativ kleinen Wert von 240 G ab.

Das Resonanzfeld zeigt mit steigender Maximaltemperatur zunächst keine beachtliche Veränderung (siehe Abb. 7.4.c). Dann verschiebt sich das Resonanzfeld bei 570 K schnell zu einem hohen Feld von etwa 3090 G, das sich um etwa 120 G vom entsprechenden g-Wert des Eisens im Volumen entfernt. Bei weiteren Temperschritten auf 870 K verschiebt sich das Resonanzfeld kontinuierlich und langsam zum tieferen Feld. Dies bedeutet, daß die Anisotropie zwischen 420 K und 570 K stark sinkt und oberhalb 570 K zunimmt.

Abbildung 7.4.d zeigt das effektive Anisotropiefeld  $H_a$  in Abhängigkeit von der Maximaltemperatur. Das effektive Anisotropiefeld nach dem Temporn auf 570 K beträgt etwa 130 G, und nach weiteren Temperschritten auf 870 K steigt es auf 290 G. Für die ersten beiden Spektren wurde auf eine Bestimmung des effektiven Anisotropiefelds aufgrund des schlechten Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses für senkrechte Geometrie ( $\theta = 0^\circ$ ) verzichtet.

Hier erkennt man starke Veränderungen im Verhalten des Systems bei dem Tempersschritt zwischen 420 K und 570 K. Die Intensität des Signals steigt, obwohl das effektive Anisotropiefeld abnimmt (Verschiebung des Resonanzfeldes zu hohem Feld). Die Verringerung der Anisotropie bei gleichzeitiger Vergrößerung der Teilchengröße kann nur durch eine deutliche Abnahme der effektiven Anisotropiekonstanten erklärt werden, da die Anisotropieenergie für Teilchen, die aus einer magnetischen Domäne bestehen, direkt proportional zum Volumen des Teilchens ist. Dies kann in diesem Fall beispielsweise durch eine verringerte Benetzung des Substrats beim Temporn hervorgerufen werden. Die entstehenden runden Teilchen, die die Oberfläche nicht mehr benetzen, weisen aufgrund ihrer fast sphärischen Form nur eine kleine Form-Anisotropie auf. Die Ankopplung an das Substrat, die beispielsweise über Spannungen zu einer deutlichen Erhöhung der Anisotropie beitragen kann, hat aufgrund der kleinen Kontaktfläche nur noch einen vergleichsweise kleinen Einfluß auf die Anisotropie der Teilchen.

Bei weiterer Zunahme der Maximaltemperatur sinkt die Linienbreite  $\Delta H_{pp}$  kontinuierlich (siehe Abb.7.4.b), während das effektive Anisotropiefeld  $H_a$  zunimmt (siehe Abb. 7.4.d). An dieser Stelle ist es sinnvoll, die in dieser Arbeit gemessene FMR-Linienbreite mit der aus der Literatur für ferromagnetisch gekoppelte Systeme zu vergleichen. Die FMR-Linienbreite von Fe im Volumen des Festkörpers beträgt 32 G [77]. Die schmalste FMR-

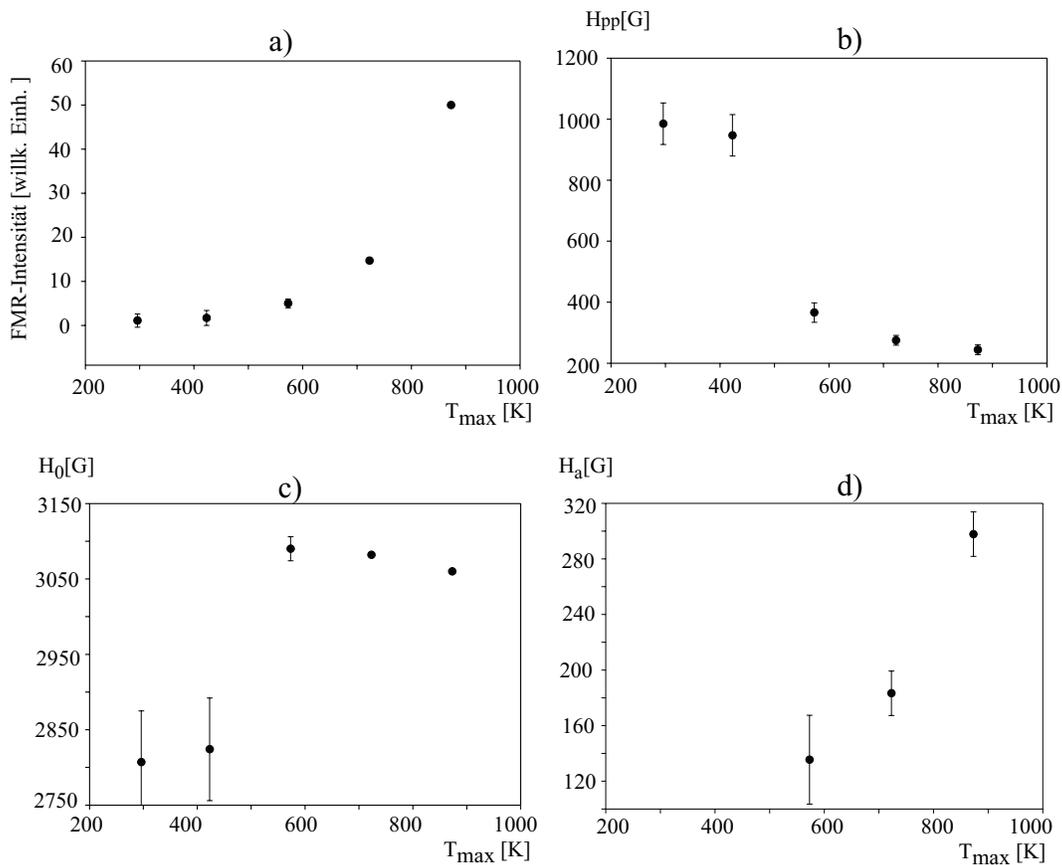


Abbildung 7.4: Auswertung der Temperserie von 2.4 Å Belegung Fe auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)(1×1)-Oberfläche. Als Funktion der Maximaltemperatur sind eingetragen a) die FMR-Signalintensität, b) die Linienbreite  $\Delta H_{pp}$  c) das Resonanzfeld  $H_0$ , d) das effektive Anisotropiefeld  $H_a$ .

Linienbreite  $\Delta H_{pp}$  von 2.8 ML Fe-Dünnschicht auf Cu(001) beträgt 210 G und nimmt tendenziell mit steigender Schichtdicke ab [76]. Dieses Experiment wurde bei der Temperatur  $T = 0.6 T_c$  und einer Mikrowellenfrequenz von 9 GHz durchgeführt.

Die Tatsache, daß das hier gemessene Anisotropiefeld mit steigender  $T_{\max}$  zunimmt, deutet auf das Wachsen der Teilchen hin. Im letzten Kapitel haben wir anhand eines Modells gezeigt: Wenn sich die Teilchen zwischen den beiden SPM- und FM-Grenzwerten (isotroper superparamagnetischer und ferromagnetischer Zustand) befinden, zeigen sie zum einen eine volumenabhängige Anisotropie und zum anderen eine Verbreiterung des FMR-Signals. Die ferromagnetischen Teilchen oberhalb des FM-Grenzwertes machen einen großen Teil der FMR-Signalintensität aus und zeigen eine schmalere Linienbreite. Die ferromagnetischen Teilchen weisen das gleiche Resonanzfeld auf, da ihre Anisotropie im Gegensatz zu den superparamagnetischen Teilchen nicht vom Volumen abhängt. Dabei wurde angenom-

men, daß sich die Anisotropiekonstanten nicht ändern.

Demnach lassen sich die Abnahme der Linienbreite und die Zunahme der Anisotropie wie folgt erklären: Für die Teilchen zwischen dem SPM-Grenzwert und dem FM-Grenzwert findet beim Tempern die Koaleszenz statt, und die Teilchengrößenverteilung verschiebt sich zu einem größeren Mittelwert. Damit ist ein Teil der Teilchen groß genug und befindet sich bereits oberhalb des ferromagnetischen Grenzwertes. Deshalb nimmt die Linienbreite ab. Eine Vergrößerung der Teilchengröße führt zu einer Abnahme der gemessenen Linienbreite bei gleichzeitiger Zunahme der Anisotropie. Diese Diskussion zeigt, daß die experimentellen Ergebnisse mit dem obigen Modell konsistent sind.

Ein weiterer Aspekt zum Verständnis der starken Zunahme der FMR-Intensität beim Tempern beruht auf einer Veränderung der interatomaren Abstände. Das Tempern auf erhöhte Temperaturen führt dazu, daß die Fe-Atome innerhalb der Teilchen die Gitterplätze des Eisens im Volumen des Festkörpers besetzen. In diesem Fall können die Fe-Atome ferromagnetisch koppeln, so daß die Teilchen ein magnetisches Moment besetzen und zu der Zunahme der FMR-Intensität beitragen.

Es sollen noch die Unterschiede zwischen der  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)(\sqrt{31}\times\sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ -Oberfläche und der  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)(1\times 1)$ -Oberfläche nach dem Tempern diskutiert werden. Dazu werden die Spektren der 2.4 Å Fe-Belegung auf der unrekonstruierten Oberfläche und einer vergleichbaren Belegung (2.6 Å) von Fe auf der rekonstruierten Oberfläche gegenübergestellt (siehe Abb. 7.5).

Beim Tempern des Systems Fe auf der rekonstruierten Oberfläche steigt die Intensität um einen Faktor ca. 3 und zeigt eine breite aufgespaltene Linienform, während die Intensität des Systems Fe auf der unrekonstruierten Oberfläche um einen Faktor ca. 30 steigt und ein schmales, unstrukturiertes FMR-Signal liefert. Diese stark unterschiedliche Zunahme der Signalintensität deutet zunächst darauf hin, daß die morphologische Veränderung der Teilchen auf beiden Oberflächen durch Wärmezufuhr unterschiedlich ist. Bei Wärmezufuhr erwartet man Koaleszenz. Allerdings ist die Diffusion der Atome auf der rekonstruierten Oberfläche durch viele Defekte an den Domänenrändern behindert.

Dagegen ermöglicht die unrekonstruierte  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)(1\times 1)$ -Oberfläche eine bessere Diffusion der Deponate. Da die Unordnung an den Domänenrändern für die unrekonstruierte Oberfläche nicht existiert, sind die Fe-Atome auf dem unrekonstruierten Saphir mobiler. Eine größere Mobilität bei konstanter Aufdampftrate führt zu einer niedrigeren Inseldichte [40], die bei gleicher Bedeckung eine größere mittlere Teilchengröße zur Folge hat. Da die FMR-Intensität eines Ensembles von kleinen Teilchen durch thermische Fluktuation des magnetischen Moments von der Teilchengröße abhängt (siehe Kap. 2), führt eine starke

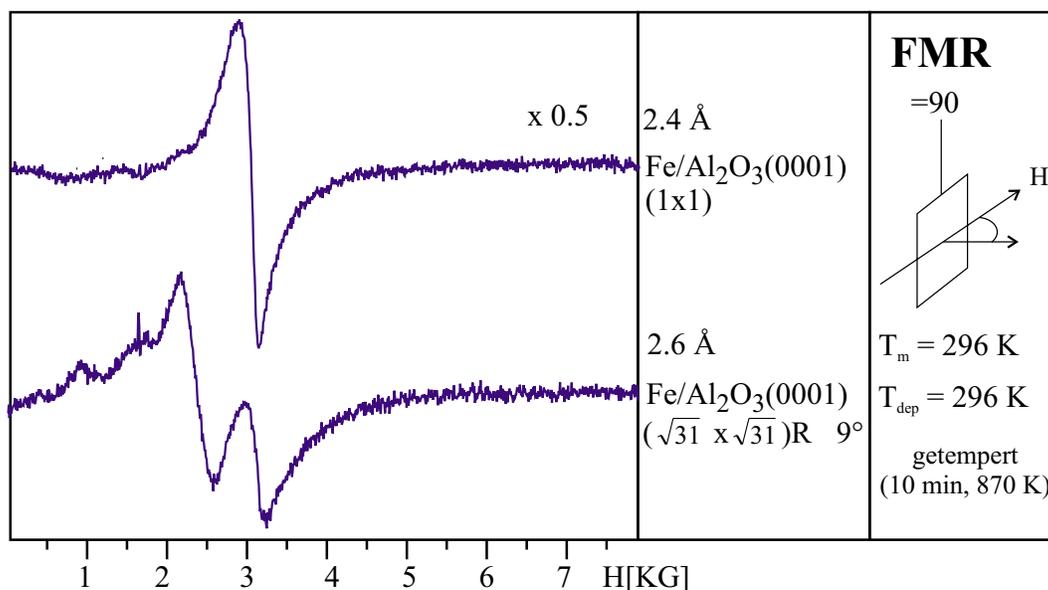


Abbildung 7.5: Oben: 2.4 Å-Belegung von Fe auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)(1×1)-Oberfläche nach dem Tempern auf 870 K. Unten: 2.6 Å-Belegung von Fe auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)( $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ )R±9°-Oberfläche nach dem Tempern auf 870 K.

Zunahme der Teilchengröße auf dem unrekonstruierten Saphir zu einer starken Zunahme der FMR-Intensität.

Neben direkten morphologischen Veränderungen können die magnetischen Eigenschaften der Teilchen auch durch chemische Modifikation verändert werden [102]. Beispielsweise findet man bei sukzessiver Steigerung des Sauerstoffangebots, dem kleine Co-Teilchen auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)( $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ )R±9°-Oberfläche ausgesetzt werden, eine kontinuierliche Verringerung der FMR-Intensität mit der Dosis [103, 104]. Dies läßt sich durch eine Oxidation der Teilchen erklären, die die Bildung eines oxidierten nicht-ferromagnetischen Metalls über einem metallischen Kern zur Folge hat.

Im Falle der Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)(1×1)-Oberfläche ist eine mögliche Oxidation der Fe-Teilchen durch eine Verbindung mit den Sauerstoffatomen aus dem Substrat denkbar. Eine Oxidation der Fe-Teilchen kann zur Bildung verschiedener Eisenoxide führen, die verschiedene magnetische Ordnungen aufweisen und ein FMR-Signal verursachen können. Deshalb soll die Frage nach einer möglichen Oxidation der Fe-Teilchen auf dem unrekonstruierten Kristall diskutiert werden.

Es gibt mindestens vier magnetische Eisenoxide: FeO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Dabei sind die ersten beiden Oxide antiferromagnetisch [105]. Solche antiferromagnetischen Oxide tragen nicht zur FMR-Signalintensität im X-Band bei [6]. Es liegt daran,

daß die hohe Feldstärke, die zur Überwindung des Austauschfeldes nötig ist, mit diesem Spektrometer nicht erreichbar ist [103].

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann ein FMR-Signal liefern [106]. Der sog. Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) kann auch aufgrund seines magnetischen Moments ein FMR-Signal liefern. An dieser Stelle ist es sinnvoll, die Wachstumsbedingungen der beiden Oxide zu vergleichen. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hat eine ferrimagnetische Ordnung und kristallisiert in einer kubisch inversen Spinellstruktur. Die O<sup>2-</sup>-Anionen bilden ein kubisch dichtgepacktes fcc-Untergitter. Die Tetraederplätze werden durch Fe<sup>3+</sup>-Kationen besetzt, während die Oktaederplätze durch die gleiche Anzahl von Fe<sup>3+</sup>- und Fe<sup>2+</sup>-Kationen besetzt werden [107].  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat ebenfalls eine kubisch inverse Spinellstruktur [108].

Um FeO zu bilden, zeigen Weiss et al. mittels LEED- und STM-Untersuchungen, daß die Oxidation von Fe-Deponaten auf Pt(111) im UHV durch zusätzliche Sauerstoff-Zufuhr bei einem Partialdruck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar stattfinden kann [107]. Der Eisenoxid-Film wächst durch wiederholte Fe-Deposition und anschließende Oxidation bei einem Partialdruck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar. Bei einer Oxidationstemperatur von 870 K bilden sich zweite und dritte Lagen von FeO(111) Lage für Lage. Auf FeO(111) findet eine homogene Nukleation von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) in Form einer Insel statt. Durch eine Hochdruck-Oxidation bei einem Partialdruck von Sauerstoff  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-1}$  mbar geht Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) über [107]. Das bedeutet, daß zur Bildung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine größere Menge Sauerstoff notwendig ist.

Die Bildung von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) wurde auf die kurze Oxidationszeit von 2 min zurückgeführt, während die Oxidation von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zum  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein langsamer Prozeß ist. Nach dem Tempern von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Film für mehrere Stunden unter Wachstumsbedingungen wurden beide Phasen, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mittels LEED detektiert [107].

Die Oxidationskinetik bestimmt die Eisenoxid-Phase während des Wachstums. Kim et al. haben gezeigt, daß ein selektives Wachstum von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- und  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filmen von der Wachstumsrate und dem Sauerstoff-Partialdruck während *oxygen-plasma-assisted molecular-beam epitaxy* abhängt. Zur Bildung von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sind eine hohe Wachstumsrate und ein niedriger Sauerstoff-Druck notwendig, während zur Bildung von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine niedrige Wachstumsrate und ein hoher Sauerstoff-Druck benötigt werden [109].

Gao et al. haben die Struktur verschiedener Eisenoxid-Filme auf MgO(110) und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verschiedener kristallographischen Orientierungen mittels RHEED, LEED, XPS und XRD untersucht. Das  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Substrat zeigt mittels LEED und RHEED eine geordnete (1×1)-Struktur. Ein epitaktisches Wachstum von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) vom 100 bis 1000 Å wurde auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) bei einer Temperatur von 500 °C beobachtet. Sie stellen fest, daß Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) im Volmer-Weber-Modus wächst. Dies wird auf einen relativ hohen

Misfit von 8.4 % zwischen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) zurückgeführt [110].

Heijden et al. haben dünne Schichten von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> auf MgO(001) mittels FMR untersucht [111]. Sie stellen fest, daß die magnetische Anisotropie mit der Abnahme der Schichtdicke sinkt und unterhalb einer Schichtdicke von 5 nm verschwindet.

Als Fazit kann man bei eigenen Experimenten sagen, daß die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spezies sehr gering ist. Denn zur Bildung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird mehr Sauerstoff benötigt als für Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, und Sauerstoff kann nur aus dem Substrat kommen, wo er nur begrenzt verfügbar ist. Zusätzlich ist die Oxidation von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein langsamer Prozeß, während unsere Temperzeit, bei der sich das Oxid bilden kann, sehr kurz ist.

### 7.3 Einfluß der Substrattemperatur beim Bedampfen

Wie für verschiedene Metall/Substrat-Systeme gezeigt werden konnte, spielt die Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses eine entscheidende Rolle für die Kinetik der Nukleation [37]. So wird für das Metallwachstum auf Oxiden häufig beobachtet, daß die Inseldichte mit zunehmender Temperatur sinkt und der mittlere Partikeldurchmesser ansteigt. Deshalb soll in diesem Abschnitt untersucht werden, ob dieser Zusammenhang auch für das System Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)(1×1)-Oberfläche gilt und in wie weit sich dies auf den Magnetismus auswirkt.

Im folgenden Beispiel wurde bei einer Substrattemperatur von 870 K nominell 2.4 Å Fe auf der unrekonstruierten Saphir-Oberfläche deponiert. An dieser Probe wurde Auger-Spektrum aufgenommen. Dabei wurde kein Auger-Signal von Fe detektiert. Eine mögliche Diffusion in das Volumen des Substrats ist hier ausgeschlossen, da sich die Fe-Deponate durch Heizen wieder entfernen lassen. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe mit der gleichen nominellen Belegung Fe, die bei Raumtemperatur deponiert wurde, und nach anschließendem Tempern auf 870 K auf dem gleichen Substrat, ein Auger-Intensitätsverhältnis von Fe/O = 0.18. Das bedeutet, daß die Deponate der Probe mit der T<sub>dep</sub> = 870 K nur einen kleinen Teil der Substratfläche bedeckt haben.

Das FMR-Signal dieser Probe mit der T<sub>dep</sub> = 870 K wurde in Abbildung 7.6 oben dargestellt. Dieses Signal wurde bei Raumtemperatur gemessen. Dabei ist das äußere Feld parallel zur Substratoberfläche angelegt ( $\theta = 90^\circ$ ). Es handelt sich dabei um ein scharfes Signal mit einer Linienbreite von  $\Delta H_{pp} = 61$  G. Das Resonanzfeld beträgt  $H_0 = 3151$  G. Das effektive Anisotropiefeld dieser Probe ist  $H_a = 20$  G sind.

Die FMR-Signalintensität dieser Probe ist um einen Faktor 10 kleiner als die der Probe mit der gleichen nominellen Belegung Fe deponiert bei Raumtemperatur und nach anschlie-

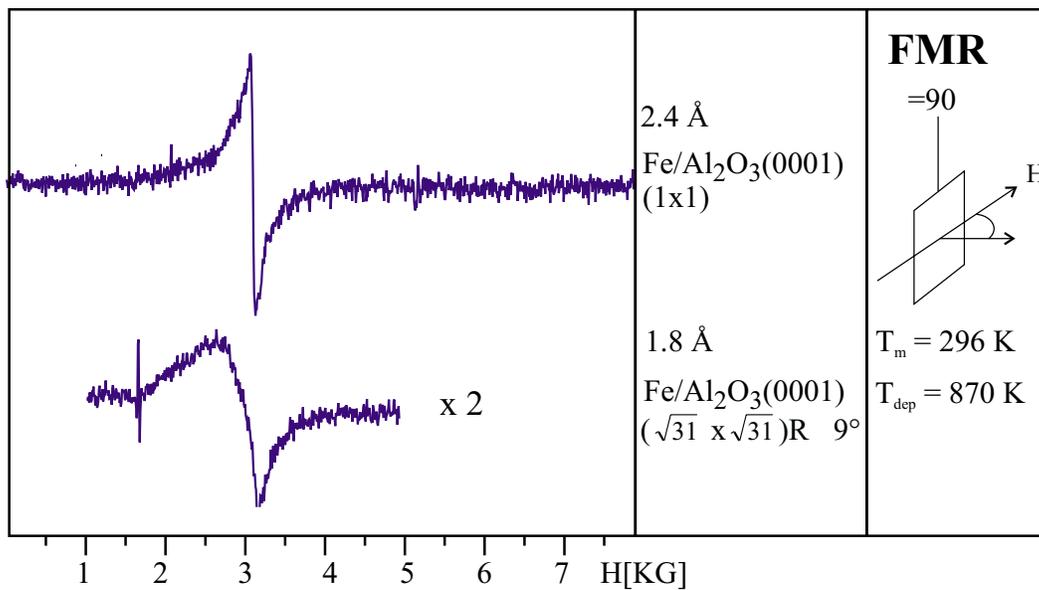


Abbildung 7.6: Oben: 2.4 Å nominelle Belegung von Fe auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)(1×1)-Oberfläche bei einer Depositionstemperatur von 870 K. Unten: 1.8 Å nominelle Belegung von Fe auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)( $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ )R±9°-Oberfläche bei einer Depositionstemperatur von 870 K.

ßendem Tempern auf 870 K auf dem gleichen Substrat (vgl. Abb. 7.5 oben).

Eine Abnahme der FMR-Intensität aufgrund der niedrigen Curie-Temperatur der Teilchen ist ausgeschlossen. Zum Beispiel ist die Curie-Temperatur einer 1.6 Å-Probe auf der rekonstruierten Saphir-Oberfläche höher als 660 K (siehe letztes Kapitel), so daß die Fe-Teilchen auch hier weit vom Curie-Punkt entfernt sind. Bei einer Erhöhung der Depositionstemperatur erwartet man eine Abnahme des Haftkoeffizienten von Fe auf dem Saphir-Substrat [69]. Eine Zunahme der Depositionstemperatur führt dazu, daß die desorbierte Menge von Fe auf dem Substrat abnimmt und damit die FMR-Signalintensität. So ist diese Abnahme der Intensität auf die Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten von Fe auf dem Substrat zurückzuführen. Das ist konsistent mit den Auger-Ergebnissen der beiden Proben.

Für ein Ensemble der Teilchen ist die Form-Anisotropie der Hauptbeitrag der Anisotropie. Deshalb deutet das extrem kleine Anisotropiefeld von 20 G auf kugelförmige Fe-Teilchen auf der unrekonstruierten Oberfläche hin. Wenzel et al. haben einen ähnlichen Trend für die Silber-Teilchen auf einer Quarz-Oberfläche mittels *scanning force microscopy* (SFM) und *optical extinction spectroscopy* gefunden. Bei Zimmertemperatur präparierte kleine Silber-Teilchen (< 1 nm) wachsen auf einer Quarz-Oberfläche kleine Kugeln, während große Teilchen eine flachere Form mit einem Aspektverhältnis von  $h/r = 0.4$  zeigen. Wenn

die Substrattemperatur während des Wachstums auf 700 K gehalten wird, sind die Teilchen fast kugelförmig unabhängig von ihren Größen [112].

Die Linienbreite wird von der Teilchenform beeinflusst (siehe Kap. 5), so daß sich die Breite der Teilchen-Formverteilung (Aspektverhältnis) in der FMR-Linienbreite widerspiegelt. Eine schmale Teilchen-Formverteilung würde zu einer schmalen Linienbreite führen. Wenn die Teilchen eines Ensembles aufgrund ihrer Form nur eine geringe Anisotropie aufweisen, erwartet man von diesen Teilchen das gleiche Resonanzfeld, das dicht an dem  $g$ -Wert liegt. Dadurch läßt sich die schmale Linienbreite des gemessenen Signals erklären. Im Idealfall können solche kugelförmigen Teilchen aufgrund ihrer geringen Kontaktfläche zu dem Substrat keinen Anisotropie-Beitrag bezüglich einer substratinduzierten Verspannung haben.

Bei der Depositionstemperatur  $T_{\text{dep}} = 870$  K wurde ein Experiment für Fe auf der rekonstruierten Saphir-Oberfläche durchgeführt. Abbildung 7.6 unten zeigt das Spektrum einer 1.8 Å Fe-Belegung. Das Spektrum wurde bei Raumtemperatur gemessen. Die FMR-Linienbreite beträgt  $\Delta H_{\text{pp}} = 527 \pm 64$  G. Dieses Signal zeigt eine deutlich asymmetrische Form. Das Resonanzfeld beträgt  $H_0 = 3057 \pm 32$  G. Die Differenz des Resonanzfeldes bei paralleler Geometrie vom  $g$ -Wert (etwa 3210 G) zeigt, daß hier eine Anisotropie vorhanden ist. Da in dem in dieser Arbeit behandelten Modell die Form-Anisotropie der dominierende Anisotropiebeitrag ist, wird diese Anisotropie auf die Form-Anisotropie bezogen. Ein Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum von Fe auf unrekonstruierter Oberfläche zeigt einen deutlichen Unterschied in der Linienform (siehe Abb. 7.6). Die relativ breite Linie deutet auf ein Ensemble der Teilchen zwischen dem isotropen superparamagnetischen- und ferromagnetischen Grenzwert hin, da diese Teilchen aufgrund ihrer Teilchengrößenverteilung und Teilchen-Formverteilung eine Verbreiterung des FMR-Signals verursachen. Vergleicht man das Spektrum der Fe-Probe mit der  $T_{\text{dep}} = 870$  K auf der rekonstruierten Fläche (Abb. 7.6 unten) mit dem Spektrum der Fe-Probe deponiert bei Raumtemperatur und nach anschließendem Tempern auf 870 K auf dem gleichen Substrat (vgl. Abb. 7.5 unten), stellt man fest, daß sich die FMR-Linienformen unterscheiden. Während das Spektrum in Abb. 7.6 keine Aufspaltung zeigt, zeigt das Spektrum in Abb. 7.5 eine aufgespaltene Linienform. Hier ist notwendig, die Aufspaltung der FMR-Signale nach dem Tempern auf der rekonstruierten Saphir-Oberfläche zu verstehen. Dies ist eine lange Diskussion und wird deshalb im nächsten Kapitel am Beispiel des Systems Ni auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)( $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ )R±9°-Oberfläche ausführlich behandelt.