

Kapitel 8

FMR von

Ni/Al₂O₃(0001)($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$

Im Kapitel 6 wurden die superparamagnetischen Eigenschaften eines Ensembles kleiner Teilchen am Beispiel des Systems Fe/Al₂O₃(0001)($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ untersucht. In diesem Kapitel werden kleine Ni-Teilchen auf dieser Oberfläche untersucht. Hier sollen die FMR-Ergebnisse mit den AFM-Daten von dem Kapitel 4 verglichen werden. Ein direkter Vergleich der Daten dieser beiden Meßmethoden führt zu einem besseren Verständnis der Korrelation zwischen Magnetismus und Morphologie bzw. Struktur kleiner Ni-Teilchen.

8.1 Einfluß des Temperns

Wir haben bereits festgestellt, daß das Tempern eines Ensembles kleiner Teilchen die FMR-Linienform verändert. Das Tempern eines Ensembles kleiner Ni-Teilchen auf der rekonstruierten Basalfläche des Saphirs führt zu einer aufgespaltenen Linienform. Nun soll anhand einer sukzessiven Temperserie die Entstehung solcher komplexen FMR-Linien genauer untersucht werden.

In Abbildung 8.1 sind die Spektren einer Temperserie von 4 Å Ni auf der rekonstruierten Al₂O₃(0001)-Oberfläche dargestellt. Die Probe wurde in Schritten von 200 K von Raumtemperatur bis 870 K jeweils für 10 min getempert. Der letzte Tempersschritt wurde für 30 min wiederholt, um sicher zu stellen, daß sich das FMR-Signal nicht mehr ändert. Die Spektren sind nach Abkühlen auf Raumtemperatur bei der Standardgeometrie ($\theta = 90^\circ$) aufgenommen. Das nicht getemperte FMR-Signal zeigt eine breite unstrukturierte Linienform, die man sich als Überlagerung einzelner Resonanzlinien vorstellt. Da für die ein-domänigen Teilchen die Anisotropie proportional zum Volumen der Teilchen ist, zeigen die kleinen Teilchen ein Resonanzsignal beim höheren Feld. Je größer das Volumen

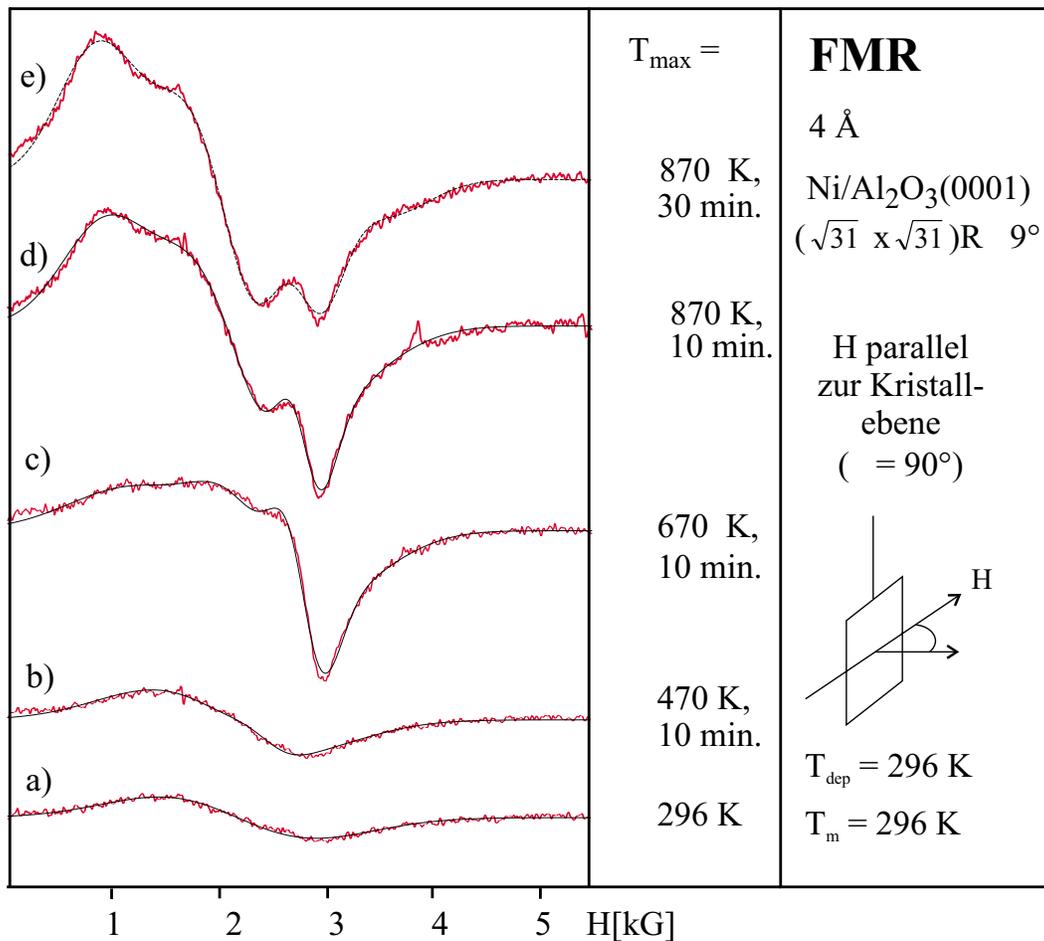


Abbildung 8.1: FMR-Spektren einer Temperserie, die durch aufeinander folgendes Tempern einer Probe mit der 4 Å Ni-Belegung auf der Al₂O₃(0001)($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ erhalten wurden.

der Teilchen, desto weiter ist das Resonanzfeld vom g-Wert entfernt (siehe Kap. 6). Nach dem sukzessiven Tempern beobachtet man eine starke Veränderung der Linienform, die zwischen 470 und 670 K beginnt und bei 870 K die endgültige Linienform erreicht.

In Abbildung 8.2 wurde die FMR-Signalintensität gegen T_{\max} aufgetragen. Die Intensität nimmt zuerst langsam und ab etwa 470 K schnell zu. Bei der Zunahme der Temperatur von Raumtemperatur auf 870 K erhöht sich die Intensität um etwa einen Faktor von 5.5. Die FMR-Spektren lassen sich in direktem Vergleich mit den morphologischen Ergebnissen aus den AFM-Messungen diskutieren, bei denen man Kristallisation und Koaleszenz der Teilchen findet.

In den AFM-Aufnahmen wird beobachtet, daß sich durch die Energiezufuhr kristalline Teilchen mit geordneten Seitenflächen ausbilden. Das Wachstum bei Raumtemperatur

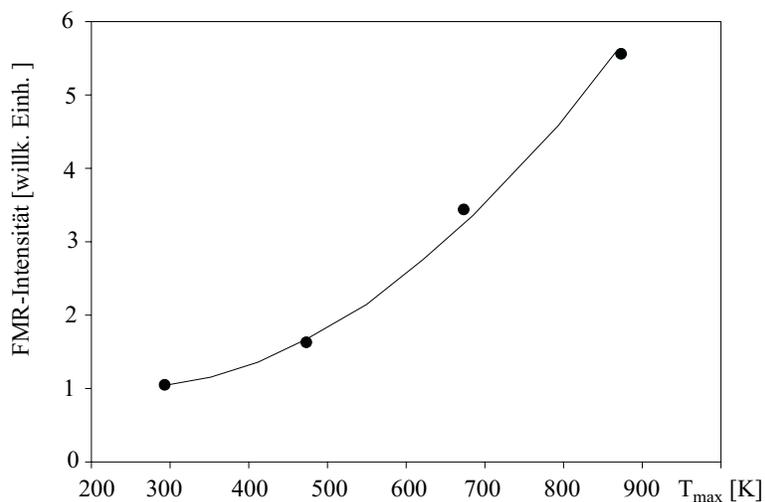


Abbildung 8.2: FMR-Signalintensität der Temperserie von 4 Å Ni-Belegung auf der $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ -Oberfläche als Funktion der Maximaltemperatur.

ist kinetisch kontrolliert. Mit der Zufuhr thermischer Energie neigt sich das System dem thermodynamischen Gleichgewicht zu, und die anfangs amorphen Teilchen lassen sich kristallisieren. Die Abstände der Ni-Atome sind in den unteren Lagen der Partikel durch das Substrat determiniert. Die kinetischen Barrieren lassen sich durch die Zufuhr thermischer Energie zumindest teilweise überwinden, so daß sich durch das Tempern facettierte Kristallite regulärer Form ausbilden. Da die Form dieser Kristallite stark von der Wechselwirkung zwischen Ni und dem Substrat bestimmt wird, bietet sich der geometrische Misfit als sehr einfache Größe zur Charakterisierung an. Geht man davon aus, daß die Ni-Teilchen entlang der (111)-Richtung des fcc-Gitters wachsen, was angesichts der Symmetrie von Oberfläche erwartet werden sollte, so findet man ausgehend von den strukturellen Daten von Renaud et al. [95] eine Aufweitung des Ni-Gitters um 16 % des Ni-Gitters für eine pseudomorphe Anordnung. Eine solche Aufweitung wäre mit einer außerordentlich hohen Energie verknüpft die kaum durch die Bindungsenergie des Ni kompensiert werden kann. Ein einfache Voraussage, in welcher Weise das Wachstum verlaufen wird, ist daher nicht möglich. Es ist jedoch damit zu rechnen, daß Ni gegenüber dem Substrat verspannt aufwachsen wird.

Die substratinduzierte Struktur relaxiert beim Tempern in die Festkörper-Gitterstruktur. Die hierbei auftretenden Defekte, wie Fehlstellen und Versetzungen, werden durch den Temperprozeß ausgeheilt, so daß sich oberhalb einer kritischen Höhe die vom Nickel angestrebte Festkörper-Kristallstruktur ausbilden kann, während ein gewisser Übergangsbereich verbleibt, in dem die Anpassung der Gitterkonstanten stattfindet. Dieser mit dem Tem-

pern verbundenene Kristallisationsprozeß bedeutet dann, daß die Atome ihre Gitterplätze einnehmen, weil durch die erhöhte kristalline Ordnung eine kubische Struktur bevorzugt wird und weiterhin ab einer kritischen Höhe gegenüber der substratinduzierten Anordnung eine kleinere Gitterkonstante eingenommen werden kann.

Neben der Kristallisation findet auch Koaleszenz statt (siehe Kap. 4). Die Koaleszenz bedeutet eine Verschiebung der mittleren Teilchengröße zur höheren Größe.

Die Zunahme der Intensität des Signals kann auch durch Koaleszenz verursacht werden. Die kleinen Partikel, die aufgrund ihres ausgeprägten SPM-Charakters wenig zur Signalintensität beitragen, existieren nach dem Tempern nicht mehr in der gleichen Zahl, sondern sind mit größeren Teilchen verschmolzen, die durch die zusätzlichen Momente stärkeren ferromagnetischen Charakter erhalten. Das heißt, das magnetische Moment der großen Partikel wächst und ihr SPM-Charakter nimmt weiter ab. Dadurch kann die Intensität allein durch eine Umverteilung von Momenten stark ansteigen.

Während bisher die Intensität der getemperten Probe diskutiert wurde, soll hier die Linienform der getemperten Proben genauer untersucht werden. Es fällt auf, daß die Spektren nach dem Tempern bis zu mehreren tausend Gauß breit werden, und eine aufgespaltene Form aufweisen. Um die Änderung der Linienform zu verdeutlichen, wurde zunächst ein pragmatischer Weg ausgewählt, der kein physikalisches Modell beinhaltet. Dabei wurden die Spektren durch Fitten in einzelne Bestandteile zerlegt. Um die Zahl der anpaßbaren Parameter so klein wie möglich zu halten, wurden die Anpassungen mit einer möglichst geringen Anzahl von Funktionen (hier Gauß-Funktionen) durchgeführt.

An das Absorptionssignal des nicht getemperten Spektrums a) wurde eine Gauß-Funktion angefitet, während an das Spektrum b) zwei Gauß-Funktionen und an Spektren c) bis e) jeweils vier Gauß-Funktionen angefitet wurden. Dadurch können die Spektren gleichmäßig gut beschrieben werden. Die Qualität der Anpassung wurde anhand der quadratischen Abweichung getestet. Um den Ursprung solcher Aufspaltung der FMR-Spektren, die eine Überlagerung mehrerer Linien darstellen, zu verstehen, werden im folgenden verschiedene Möglichkeiten diskutiert:

Da diese Aufspaltung für Fe- und Ni-Teilchen und nicht für Co-Teilchen nach dem Tempern beobachtet wird [15], legt dies die Vermutung nahe, daß es mit der kubischen Kristallstruktur und der damit verbundenen magnetokristallinen Anisotropie zusammenhängen könnte. Co mit einer hexagonalen Struktur im Volumen besitzt eine leichte Achse der Magnetisierung entlang der c-Achse. Allerdings findet man für kleine Co-Partikel auch kubische Kristallstrukturen [113]. Diehl et al. haben Co-Teilchen mit kubischer Struktur in einer Matrix mittels FMR untersucht. Sie beobachteten ein aufgespaltenes FMR-Signal für

Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von $9.5 \text{ nm} \pm 10 \%$ bei Raumtemperatur. Die Größe und die Strukturanalyse der Teilchen wurden mittels HRTEM und Röntgenanalyse ermittelt. Die aufgespaltene Linienform wurde als eine Widerspiegelung der magnetokristallinen Anisotropie interpretiert [114].

Bei bcc-Fe im Volumen des Festkörpers liegen die leichten Achsen entlang den Würfelkanten $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ und $\langle 001 \rangle$. Bei fcc-Ni sind die vier Raumdiagonalen des Würfels ($\langle 111 \rangle$, usw.) die leichten Achsen. Für die Teilchen ist eine mögliche Fehlstelle in der kristallinen Struktur nicht auszuschließen. Die kristallographischen Imperfektionen beeinflussen die Definition der effektiven leichten Richtung der Magnetisierung in den Teilchen [114].

Die Teilchen können auf Saphir Substrat in unterschiedlichen azimutalen Orientierungen wachsen, so daß es für ein Ensemble kleiner Teilchen mit einer kubischen Struktur eine Verteilung der leichten Achsen im Raum gibt. Da zumindest ein Teil dieser leichten Achsen zum äußeren Magnetfeld gekippt sind, kann es zu einem komplexen FMR-Signal führen. Eine solche Aufspaltung, die für Ni aus mindestens 4 Gauß-Funktionen besteht, spiegelt die magnetokristalline Anisotropie der Teilchen mit der kubischen Struktur wider, da die Aufspaltung der Spektren nur nach dem Tempern der Fe- und Ni-Proben auftritt.

Die nächste Frage ist, ob die Teilchengröße eine Rolle spielt. Nach den experimentellen Daten ist die Aufspaltung nur für kleine Teilchen zu beobachten. Für Ni-Teilchen gibt es nur einen Fall, wo keine Aufspaltung der Spektren beobachtet wurde. Für das System Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ -Oberfläche oberhalb einer Schichtdicke von 7.8 \AA wurden nach dem Tempern einfache Signale beobachtet. Nach den SEM-Ergebnissen sind die Teilchen sehr groß (in der Größenordnung von $50\text{--}100 \text{ nm}$). Im Gegensatz dazu stellt man aus den AFM-Daten für 4 \AA fest, daß die Teilchen im Mittel einen Radius von etwa 2.7 nm haben und aus etwa 1000 Atomen bestehen. Die Teilchen solcher Größen zeigen ein magnetisches Verhalten zwischen Ferromagnetismus und isotropem Superparamagnetismus, und ihre thermische Fluktuationsrate ist vergleichbar mit der Zeitskala des FMR-Experiments [115]. Daraus folgt, daß die Aufspaltung der Spektren für kleine Teilchen auftritt, so daß die Aufspaltung mit dem superparamagnetischen Effekt zusammenhängen kann.

Die Oberflächeneffekte können nicht außer Acht gelassen werden. Der Symmetriebruch an der Oberfläche oder an der Grenzfläche beeinflusst die magnetische Anisotropie. Diese kann bei Systemen mit großem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen eine wichtige Rolle spielen [25]. Es stellt sich die Frage, ob die Oberflächen-Anisotropie eine Aufspaltung des FMR-Signals verursachen kann. Sollte die Oberflächen-Anisotropie eine Aufspaltung verursachen, würde man die Aufspaltung auch für die nicht getemperten Proben erwarten. Man beobachtet aber die Aufspaltung des Signals nur nach dem Tempern. Außerdem tritt

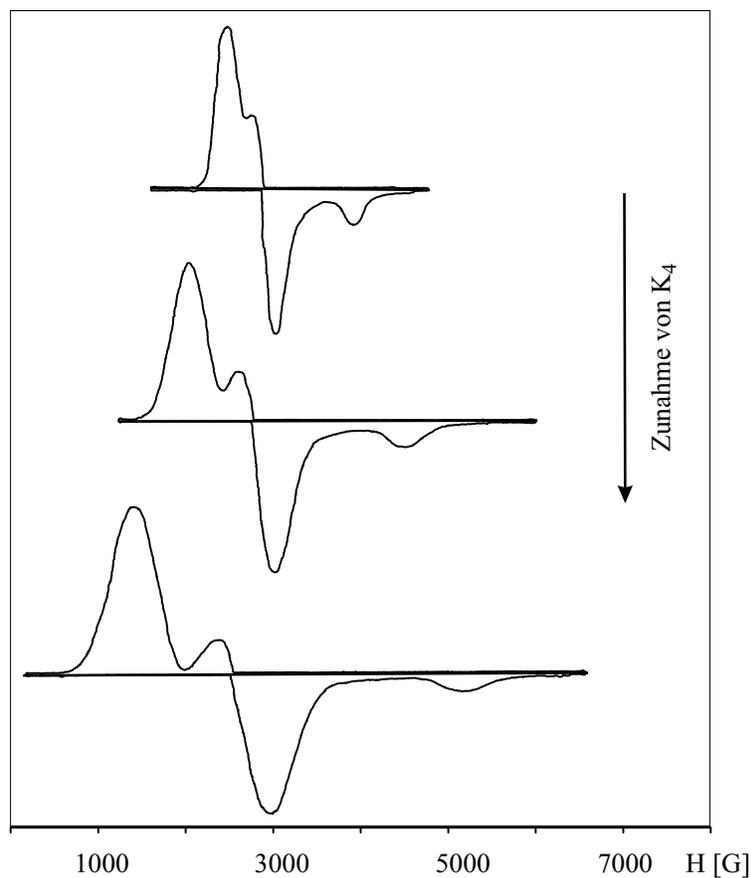


Abbildung 8.3: Simulierte FMR-Pulverspektren für sphärische Partikel kubischer Kristallsymmetrie [116]. Mit zunehmendem Betrag der magnetokristallinen Anisotropiekonstante K_4 wächst die Breite der Pulverspektren an [15].

die Aufspaltung für Co-Teilchen nicht vor und nach dem Tempern auf. Aus diesen Gründen ist die Aufspaltung kein reiner Oberflächeneffekt.

Ist die Aufspaltung ein Effekt bezüglich der Inhomogenitäten? Das innere Feld eines Körpers ist nur dann homogen, wenn er eine Oberfläche zweiten Grades besitzt. Die einzigen Körper mit einer endlichen Oberfläche zweiten Grades sind Ellipsoide. Die AFM-Aufnahmen von 0.5 \AA Ni zeigen, daß sich beim Tempern auf 550 K Teilchen mit Kanten und Ecken bilden, die eine Inhomogenität der Magnetisierung hervorrufen. Die Inhomogenität der Magnetisierung kann auch die Linienbreite beeinflussen. Aus einem direkten Vergleich von FMR-Spektren mit AFM-Aufnahmen nach dem Tempern sieht man, daß solange die Temperatur nicht in der Nähe der Curie-Temperatur ist, die Aufspaltung der Spektren mit der Bildung der kristallinen Ordnung und Ausbildung orientierter Seiten-

flächen korreliert.

Vergleicht man die Linienform der gemessenen Spektren mit denen aus der Literatur [116], so stellt man fest, daß eine Ähnlichkeit mit sog. Pulverspektren besteht, denen eine kubische magnetokristalline Anisotropie zugrunde liegt. Die Resonanzlinien sind Ergebnisse einer Spektrensimulation, die auf der *independent grain approximation*, der Näherung unabhängiger Teilchen beruht [116]. Diese beinhaltet, daß alle Partikel den gleichen Durchmesser aufweisen und so weit voneinander entfernt sind, daß sie nicht über die Dipol–Dipol-Wechselwirkung miteinander gekoppelt sind. Ferner wird die Form-Anisotropie vernachlässigt und eine dreidimensionale statistische Verteilung der leichten Achsen im Raum angenommen. Allerdings ist diese Annahme für die Cluster auf der Oberfläche nicht korrekt, da die leichten Achsen im Raum nicht statistisch verteilt sind. Die Spektren ergeben sich dann aus der Integration der Resonanzgleichung über die polaren (θ) und die azimutalen Winkel (φ), wobei die resultierenden Linienspektren mit einer gewissen Linienbreite gefaltet werden. Je höher der Betrag der magnetokristallinen Anisotropiekonstante K_4 ist, desto größer ist die Breite der Spektren (siehe Abb. 8.3). Näherungsweise werden alle Konstanten höherer Ordnung vernachlässigt.

Da die Anisotropie bezüglich der kubischen Struktur und der Teilchenform bei der Entstehung solcher komplizierten FMR-Spektren eine entscheidende Rolle spielt, haben wir dazu einige winkelabhängige Experimente durchgeführt, die uns ein besseres Verständnis verschaffen können. In Abbildung 8.4 sind exemplarisch die FMR-Spektren einer 6.9 Å getemperten Ni-Belegung für verschiedene Winkel abgebildet. Die Spektren wurden nach Abkühlen auf Raumtemperatur aufgenommen. Auf den ersten Blick sieht man, daß das Resonanzsignal aus mehreren Komponenten besteht, die mit der Abnahme des Winkels θ (der Winkel zwischen dem äußeren Feld und der Oberflächennormale) zuerst zusammenlaufen und bei etwa $\theta = 20^\circ$ ein einfaches Signal bilden, das keine Schulter oder Aufspaltung aufweist. Mit weiterer Abnahme des Winkels laufen die Komponenten wieder auseinander und bilden ein komplexes Signal. Während der Winkelserie von $\theta = 90^\circ$ nach 0° verschiebt sich der Schwerpunkt des Resonanzsignals zu höherem Feld. Wie wir aus den nicht getemperten Proben für Fe und Ni wissen, ist diese Verschiebung uniaxial und kann auf den Einfluß der Form-Anisotropie zurückgeführt werden.

In dieser Winkelserie wurden die komplexen Signale in ihre Bestandteile zerlegt. Jedes Signal besteht aus mindestens 4 Gauß-Funktionen (siehe oben). Die Position jedes einzelnen Bestandteils wurde als Funktion des Winkels θ aufgetragen (siehe Abb. 8.5). Das Verhalten des Resonanzfeldes dieser Komponenten kann von $\theta = 90^\circ$ bis zu $\theta = 20^\circ$ verfolgt werden. Hierbei ist das Verhalten der Komponenten von $\theta = 20^\circ$ bis zu $\theta = 0^\circ$ so komplex,

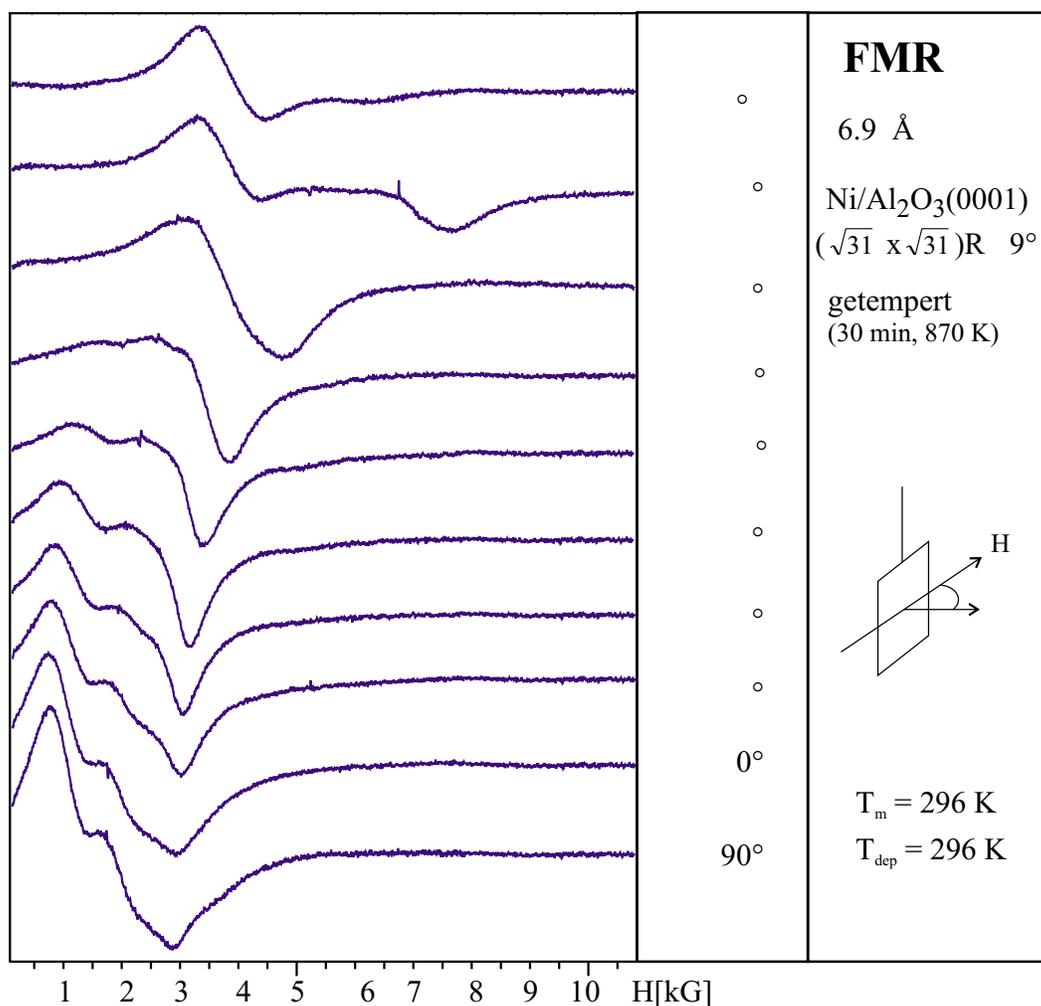


Abbildung 8.4: Winkelabhängigkeit der FMR-Spektren einer getemperten 6.9 Å Ni-Belegung auf der Al₂O₃(0001)($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ -Oberfläche. Details zur Winkelabhängigkeit werden im Text erklärt.

daß eine Zuordnung der Resonanzfelder zu den entsprechenden Komponenten nicht mehr möglich ist. Die Linien in der Grafik dienen als *guide to the eye*. Die zwei Komponenten in der Mitte zeigen folgendes Verhalten: Bei paralleler Geometrie ($\theta = 90^\circ$) zeigen sie ein Resonanzfeld unterhalb des g-Wertes des Volumens. Mit Abnahme der Winkel schieben sich ihre Resonanzfelder zum höheren Feld und schneiden den g-Wert. Schließlich zeigen sie ein Maximum bei $\theta = 0^\circ$. Beobachtet man die zwei mittleren Komponenten, so erkennt man, daß bei dieser Winkelabhängigkeit eine Komponente die andere überholt. Solches Verhalten erwartet man von der Winkelabhängigkeit der Teilchen verschiedener Größe. Das bedeutet, daß hier die Spektren durch die Teilchengrößenverteilung überlagert sind.

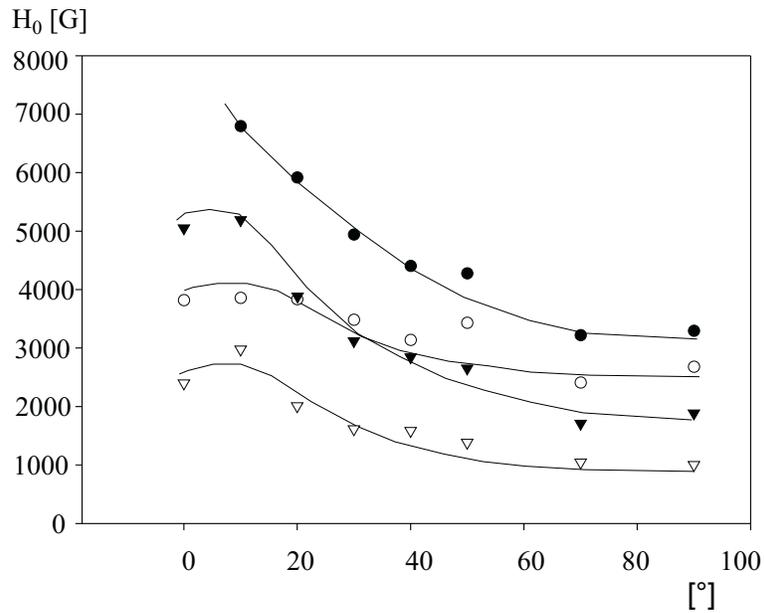


Abbildung 8.5: Winkelabhängigkeit von vier Komponenten der aufgespaltenen FMR-Spektren.

Es gibt allerdings zwei weitere Komponenten, die kein eindeutiges Verhalten zeigen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die komplizierte Linienform der Spektren getemperter Proben durch Überlagerung mehrerer Effekte beschrieben werden kann. Die magnetokristalline Anisotropie der kubischen Struktur spielt erst nach dem Temporn eine Rolle. Eine Verteilung von Teilchen-Orientierung führt zu einer Verteilung der leichten Achsen der Magnetisierung im Raum, die gegenüber dem äußeren magnetischen Feld gekippt sind und dadurch eine Aufspaltung der Linien verursachen. Eine kristalline Struktur der Teilchen nach dem Temporn wurde in den AFM-Aufnahmen nachgewiesen. Mit anderen Worten: Die Aufspaltung des FMR-Signals spiegelt den magnetokristallinen Charakter der kleinen Teilchen wider. Die Aufspaltung wurde nur für die kleinen Teilchen beobachtet, so daß die Teilchengröße und dadurch hervorgerufene SPM eine Rolle spielen. Zusätzlich kann die Ausbildung der Seitenflächen eine Inhomogenität des inneren Feld verursachen. Für solche kleinen Teilchen ist das Verhältnis der Atome der Seitenfläche zu den Atomen des Volumens nicht klein, so daß die durch die Seitenfläche hervorgerufene Inhomogenität das FMR-Signal beeinflussen kann.

8.2 Temperaturabhängigkeit der Resonanzspektren

Bei der Temperaturabhängigkeit eines Ensembles kleiner Teilchen unterscheidet man zwischen zwei Aspekten. Zum einen ist das Verschwinden der Magnetisierung bei der Curie-Temperatur, das man im Volumen ebenfalls beobachtet. Zum anderen können kleine Teilchen, die aus einer einzigen Domäne bestehen, eine thermisch aktivierte Fluktuation des magnetischen Moments zeigen. Dies führt zu einer Abnahme der FMR-Signalintensität, die im Grenzfall schwacher Anisotropie durch ein Langevin-Funktion beschrieben werden kann. Die beiden Beiträge unterscheiden sich charakteristisch und lassen sich mittels FMR separieren, da die Temperaturabhängigkeit dieser Beiträge deutlich verschieden ist. Die Magnetisierung eines ferromagnetisch gekoppelten Systems nimmt mit steigender Temperatur bis in die Nähe der Curie-Temperatur kaum ab. Bei weiterer Temperaturerhöhung fällt die Magnetisierung schnell ab und verschwindet bei Curie-Temperatur. Die Magnetisierung eines superparamagnetischen Systems verhält sich anders, so daß sie mit der Zunahme der Temperatur schon bei niedriger Temperatur abnimmt und bei hoher Temperatur abflacht. Ein solches Langevin-artiges Verhalten wurde in dieser Arbeit für kleine Fe-Teilchen auf der Al₂O₃(0001)($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ -Oberfläche beobachtet (siehe Kap. 6). In diesem Abschnitt wird dieser Unterschied am Beispiel des Systems Ni/Al₂O₃(0001)($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ -Oberfläche genauer untersucht.

Abbildung 8.6 zeigt exemplarisch die FMR-Resonanzspektren für eine getemperte Nickel-Belegung von 4 Å auf der Al₂O₃(0001)($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ -Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren wurden bei einer parallelen Orientierung des äußeren Feldes zur Substratoberfläche ($\theta = 90^\circ$) aufgenommen.

An dieser Stelle befassen wir uns mit der Temperaturabhängigkeit der Signalintensität. In Abbildung 8.7 sind die normierten Signalintensitäten der 4 Å und 7.3 Å Ni-Proben im Vergleich zur Magnetisierung von Ni im Volumen gezeigt. Hier wurde die Molekularfeldnäherung für die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung im Volumen angenommen [1]. Mit der Zunahme der Temperatur sinkt die Signalintensität und verschwindet bei Curie-Temperatur. Die Curie-Temperatur (T_c) der 4 Å-Probe ist etwa 470 K und die der 7.3 Å-Probe ist etwa 480 K. Das deutet darauf hin, daß die Curie-Temperatur von der Belegung bzw. Teilchengröße abhängt. Diese Temperaturen sind deutlich niedriger als T_c im Volumen. Die Curie-Temperatur (T_c) des Nickels im Volumen beträgt 627 K. Andreev et al. haben Ni-Cluster in Matrix mittels FMR untersucht. Für die Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm verschwindet die FMR-Signalintensität bei 573 K fast vollständig [93].

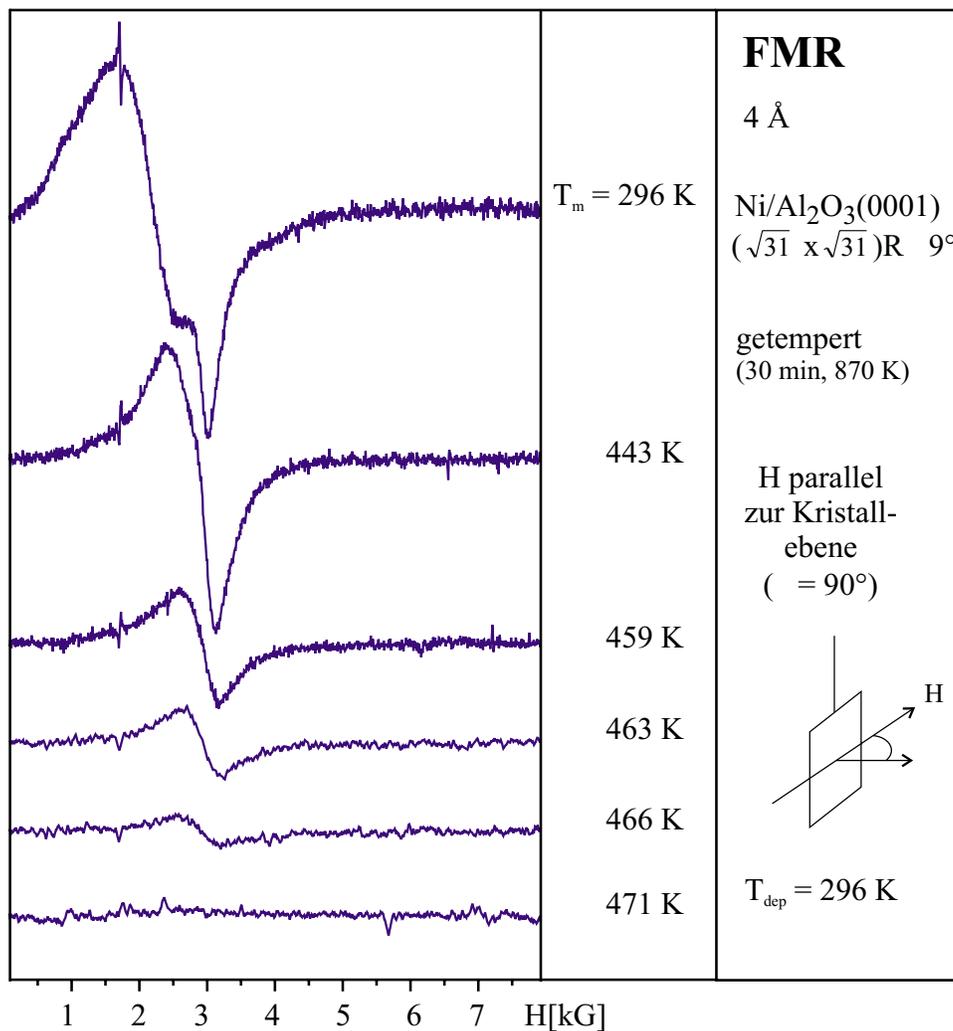


Abbildung 8.6: FMR-Spektren für 4 \AA Ni (getempert) in Abhängigkeit von der Meßtemperatur. Mit zunehmender Meßtemperatur nimmt die FMR-Intensität ab. Die komplexe Linienform des FMR-Signals ändert sich zu einer unstrukturierten Form und wird symmetrisch.

Man findet in der Literatur, daß die T_c für dünne Ni-Filme auf Cu(001) [117] und auf W(110) [74] schichtdickenabhängig sind. Mit der Zunahme der Schichtdicke steigt die Curie-Temperatur, bis bei höherer Schichtdicke die Curie-Temperatur von Ni vergleichbar wird mit der im Volumen. Beispielsweise ist die Curie-Temperatur für einen 80 \AA Ni-Film auf W(110) 619 K.

Vergleicht man die Curie-Temperatur der Ni-Filme mit der von kleinen Teilchen in vergleichbaren nominellen Belegungen, stellt man fest, daß die Curie-Temperatur der Ni-Filme niedriger ist als die der Ni-Teilchen. Die Curie-Temperatur von Ni-Teilchen einer 7.3

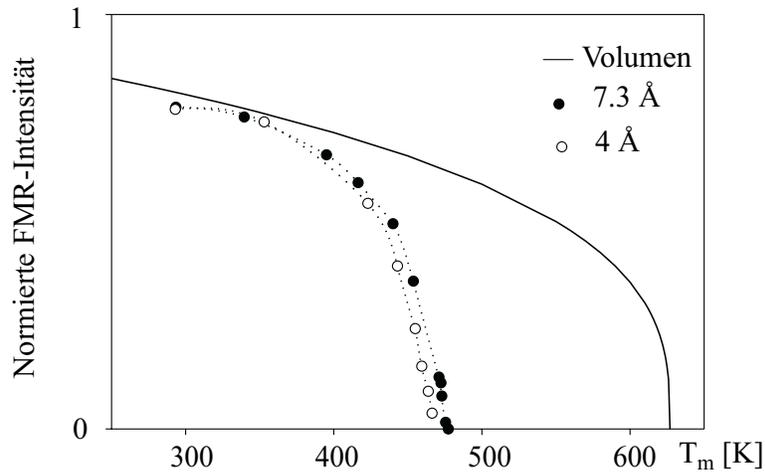


Abbildung 8.7: Temperaturabhängigkeit der normierten FMR-Signalintensität für zwei getemperte Ni-Belegungen auf der Al₂O₃(0001)($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ -Oberfläche im Vergleich zur Magnetisierung von Ni im Volumen des Festkörpers (durchgezogene Linie).

Å (≈ 3.6 ML)-Belegung auf der Al₂O₃(0001)($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ -Oberfläche beträgt 480 K (siehe oben), während 4 ML Ni-Film auf Cu(001) eine Curie-Temperatur von etwa 270 K zeigt [117].

Um die unterschiedlichen Curie-Temperaturen zwischen dem dünnen Ni-Film und den Ni-Teilchen zu verstehen, wird im folgenden der direkte Zusammenhang zwischen der Curie-Temperatur und der Anzahl der direkten Nachbarn benutzt (siehe Kap. 2). Nach diesem Modell sind die Elektronen lokal über ihren Spin aneinander gekoppelt. In erster Näherung ist nur die Wechselwirkung zwischen direkten Nachbarn berücksichtigt. Schreibt man die Gl. (2.2) um, so erhält man zwischen der Curie-Temperatur T_c und dem Austauschintegral J die Beziehung [1]:

$$T_c = J \frac{2zS(S+1)}{3k_B}, \quad (8.1)$$

wobei das betrachtete Atom z nächste Nachbarn hat. Die Curie-Temperatur (T_c) steigt mit der Zunahme der nächsten Nachbarn. Eine niedrigere Curie-Temperatur des Ni-Films als die eines Ensembles von Teilchen mit vergleichbarer nomineller Belegung ist darauf zurückzuführen, daß ein Teil der Atome sich im Volumen des Teilchens befindet und eine hohe Anzahl nächster Nachbarn hat.

Nach den AFM-Daten für 4 Å (etwa 2 ML) Ni/Al₂O₃(0001)($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R $\pm 9^\circ$ nach dem Tempern besteht ein Teilchen mittlerer Größe aus 1165 Ni-Atomen. Davon sind auf der Oberfläche des Teilchens 455 Atome, die eine niedrigere Anzahl nächster Nachbarn besitzen.

Auch die Atome der ersten Lage haben eine niedrigere Anzahl der nächsten Nachbarn. Trotzdem bleiben im Volumen des Teilchens 452 Ni-Atome, die von einer höheren Anzahl der Nachbaratome umgeben sind. Dabei ist die Form eines Halbellipsoids für das Teilchen angenommen.

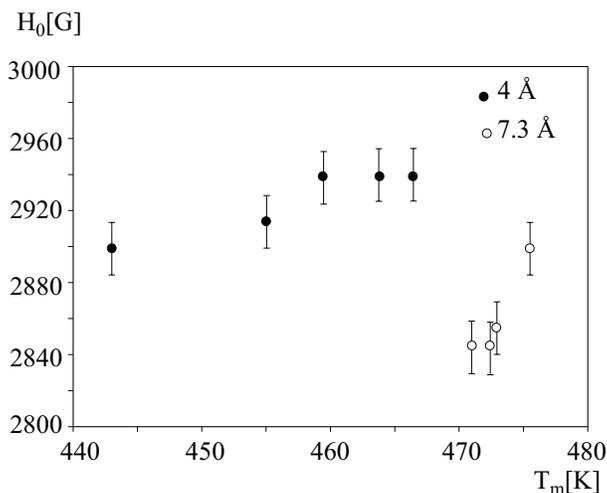


Abbildung 8.8: Resonanzfeld als Funktion der Meßtemperatur für zwei getemperte Ni-Belegungen auf der $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R}\pm 9^\circ$ -Oberfläche.

Für einen vergleichsweise 2 ML dünnen Ni-Film ist es anders. Im idealen Fall hat kein Atom der ersten zwei Lagen die höchste Koordinationszahl, da die Atome der zweiten Lage nur Oberflächenatome sind und die Atome der ersten Lage auf dem Substrat sitzen. Wie in der Literatur berichtet, beträgt für einen 4 ML dünnen Ni-Film auf $\text{Cu}(001)$ die Curie-Temperatur 270 K. Für einen vergleichsweise 2 ML dünnen Ni-Film erwartet man eine niedrigere Curie-Temperatur als für einen 4 ML dünnen Ni-Film.

Das Verhältnis der Anzahl der Atome im Volumen des Clusters zu der Anzahl der Atome auf der Oberfläche steigt, je größer die Cluster sind. Damit steigt die Koordinationszahl im Mittel und führt zu einer höheren Curie-Temperatur. Das heißt, die Curie-Temperatur ist teilchengrößenabhängig, und jede Teilchengröße hat ihre eigene Curie-Temperatur. Aufgrund der vorhandenen Teilchengrößenverteilung läßt der gezeigte Intensitätsverlauf keine Bestimmung der Curie-Temperatur für eine Teilchengröße zu, vielmehr stellt der Verlauf die Überlagerung des Intensitätsverhaltens aufgrund der Curie-Temperatur jeder Teilchengröße mit der Teilchengrößenverteilung dar. Mit anderen Worten: Bei einer temperaturabhängigen Messung für ein Ensemble der Teilchen verschiedener Größe wird eine Verteilung der Curie-Temperaturen bezüglich Teilchen verschiedener Größe gemessen.

Wie bereits im Abschnitt 8.1 gezeigt wurde, zeigt die getemperte Probe bei Raumtemperatur eine aufgespaltene Linienform. Das Maximum dieses Signals bei tiefem Feld schiebt mit steigender Temperatur zum hohen Feld, und der Schwerpunkt des Signals schiebt ebenfalls zum hohen Feld. Das bedeutet, daß mit steigender Temperatur die Linienbreite zuerst stark abnimmt und die Aufspaltung des Signals verschwindet. Bei weiterer Zunahme der Temperatur wird das Signal symmetrisch, und die Linienbreite bleibt in der Nähe der Curie-Temperatur konstant, bis es bei 471 K verschwindet. Aufgrund der komplexen Linienform bei niedrigen Temperaturen ist eine Angabe des Resonanzfeldes nicht möglich. Die Verschmälerung und Symmetrisierung des Signals neben der Verschiebung des Signals zum g-Wert mit der Zunahme der Temperatur ist innerhalb eines Modells für ein Ensemble der Teilchen zwischen den SPM- und FM-Grenzwerten zu verstehen (siehe Kap. 6). Allerdings gibt es hier Komponenten, die innerhalb der letzten 8 K in der Nähe der Curie-Temperatur noch ein Signal mit fast konstantem Resonanzfeld und konstanter Linienbreite liefern. Das Resonanzfeld für die 7.3 Å-Probe zeigt eine Zunahme in der Nähe der Curie-Temperatur (siehe Abb. 8.8). Das Resonanzfeld für die 4 Å-Probe steigt zuerst von etwa 2900 G bei 443 K auf etwa 2940 G bei 459 K, und bei der weiteren Zunahme der Temperatur bleibt es innerhalb der letzten 8 Grad unverändert. Das Resonanzfeld der 4 Å-Probe ist höher als das der 7.3 Å-Probe. Dieses unterschiedliche Verhalten läßt sich dadurch verstehen, daß das isotrope superparamagnetische Verhalten der Probe mit der kleineren Belegung (4 Å) ausgeprägter ist.