

## Einleitung

Die Oberfläche eines Festkörpers sowie die Wechselwirkung der Oberfläche mit adsorbierten Atomen oder Molekülen stellen sowohl für die theoretische als auch für die experimentelle Festkörperforschung einen der interessantesten Untersuchungsgegenstände dar.

Da die Oberfläche eines kristallinen Festkörpers die Gitterperiodizität abbricht, kommt es dort zur Herausbildung struktureller, elektronischer und magnetischer Eigenschaften, die es im Volumen nicht gibt. Im technischen Bereich gewinnt eine Oberfläche dadurch an Bedeutung, daß an ihr unter anderem wichtige physikalische und chemische Prozesse wie Phasenumwandlung (Wachstum, Schmelzen etc.), mechanischer und chemischer Angriff (Verschleiß, Korrosion, Passivierung) sowie chemische Umwandlungen (Katalyse) ablaufen.

Will man die genannten makroskopischen Prozesse verstehen, ist das Wissen um Wechselwirkung zwischen adsorbierten Atomen und einer Oberfläche auf atomarer Skala notwendig. Hier seien Vorgänge wie Adsorption, Oberflächen- und Interdiffusion, chemische Reaktionen auf Oberflächen und Desorption genannt.

Der experimentelle Zugang zur Präparation wohldefinierter Oberflächen sowie deren Analyse gelang Ende der siebziger Jahre mit technischen Entwicklungen in der Ultrahochvakuum-Technik (UHV-Technik). Von nun an konnte man Oberflächen von hoher Reinheit präparieren, kontrolliert Adsorbate aufdampfen und an ihnen experimentell strukturelle Eigenschaften, Bandstruktur und Magnetismus sowie deren Korrelation untersuchen. Heute sind epitaktische Schichtsysteme, wie dünne Filme, Supergitter oder andere Heterostrukturen, bei denen elektronische und magnetische Eigenschaften maßgeschneidert hergestellt werden, aus Forschungslabors und der modernen Technik nicht mehr wegzudenken.

Magnetische Oberflächen, Grenzflächen und dünne magnetische Filme spielen seit etwa 15 Jahren eine wichtige Rolle, nicht zuletzt wegen der Relevanz bei der Herstellung neuer Speichermedien in der Datenverarbeitung. So dauerte es nur knapp 10 Jahre von der Entdeckung des *Gigant-Magneto-Resistance* bis zu seiner Anwendung in Lese- und Schreibköpfen bei der Festplattenherstellung.

Zu den experimentellen Errungenschaften und Erkenntnissen kommen große Fortschritte in der theoretischen Beschreibung solcher Systeme vor allem durch das Potential leistungsfähiger Rechner. Das erlaubt den Vergleich zwischen Theorie und Experiment und fördert das Verständnis für Oberflächeneigenschaften sowie dort ablaufende Prozesse.

Es gibt verschiedene Verfahren, um magnetische Eigenschaften von Oberflächen, Grenzflächen oder dünnen Filmen experimentell zu untersuchen. Die meisten von ihnen beruhen auf der spinpolarisierten Streuung, Absorption oder Emission ein- bzw. ausgestrahlter Photonen,

Elektronen oder Neutronen. Hier seien Methoden wie SP-LEED<sup>1</sup>, SP-EELS<sup>2</sup>, MCXD<sup>3</sup>, SP-EXAFS<sup>4</sup>, ASRPES<sup>5</sup> genannt. Einige der Methoden erreichen Monolagenauflösung.

Das direkte Abbildungsverfahren des STM<sup>6</sup> läßt sich durch entsprechende Präparation der STM-Spitze und der zu untersuchenden Probe zu hochauflösenden Verfahren wie SP-STM<sup>7</sup> oder BEEM<sup>8</sup> zur Untersuchung kleinster ferromagnetischer Strukturen an Oberflächen umgestalten [SML96], [BPK01]. Bei der Messung magnetischer Momente bzw. der magnetischen Anisotropie kommen integrale Methoden zum Einsatz, welche die Magnetisierung der gesamten Probe bzw. größerer Bereiche messen und daher kaum Orts- bzw. Monolagenauflösung bieten können. Dazu zählen Verfahren wie MOKE<sup>9</sup>, TOM<sup>10</sup>, und Resonanzmethoden wie FMR<sup>11</sup> oder NMR<sup>12</sup>.

Ein hervorragendes Werkzeug zur Untersuchung von Struktur, elektronischer und magnetischer Wechselwirkung im Monolagen- bzw. Submonolagenbereich stellt die Verwendung von nuklearen Sonden dar. Sie hat mehrere Vorteile gegenüber den oben genannten Verfahren. Bei dieser Methode werden der *elektrische Feldgradient* (EFG) (siehe 1.4 und 2.1) und das *magnetische Hyperfeinfeld* ( $B_{\text{hf}}$ ) (siehe 1.4 und 2.1) am Sondenkernort simultan gemessen. Da die Wechselwirkung zwischen EFG und  $B_{\text{hf}}$  mit den Kernmomenten kurzreichweitig ist, erhält man durch sie Informationen über die nächste Umgebung des eingebauten Sondenatoms. Bei den verwendeten Sonden handelt es sich um radioaktive Isotope, welche die Information über Hyperfeinwechselwirkung in Form einer charakteristischen Abstrahlung bei ihrem Zerfall emittieren. Hier erkennt man einen weiteren Vorteil: Das Signal bzw. die Information gibt das Atom von sich aus, eine Anregung von außen ist nicht notwendig. Diese Sonden können im Ultrahochvakuum (UHV) an jeder beliebigen Position der zu untersuchenden Probe – z.B. auf der Oberfläche - kontrolliert eingebaut werden. So ist es möglich, durch das Aufbringen ultradünner <sup>57</sup>Fe-Schichten auf einen W(110)-Einkristall durch CEMS<sup>13</sup> sowohl Struktur als auch lokale magnetische Ordnung an der Grenzschicht zu untersuchen [PKG89]. Bei der in dieser Arbeit angewandten Methode der PAC<sup>14</sup>-Spektroskopie (siehe Kapitel 2) reicht eine

---

<sup>1</sup> Spin Polarized Low Energy Electron Diffraction

<sup>2</sup> Spin Polarized Electron Energy Loss Spectroscopy

<sup>3</sup> Magnetic Circular X-Ray Dichroism

<sup>4</sup> Spin Polarized Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy

<sup>5</sup> Angle- and Spin-Resolved Photoemission Spectroscopy

<sup>6</sup> Scanning Tunneling Microscopy

<sup>7</sup> Spin Polarized Scanning Tunneling Microscopy

<sup>8</sup> Ballistic-Electron Emission Microscopy

<sup>9</sup> Magneto-Optic Kerr Effect

<sup>10</sup> Torsion Oscillating Magnetometry

<sup>11</sup> FerroMagnetic Resonance

<sup>12</sup> Nuclear Magnetic Resonance

<sup>13</sup> Conversion-Electron Mössbauer Spectroscopy

<sup>14</sup> Perturbed  $\gamma\gamma$  Angular Correlation

Probenkonzentration von  $10^{-4}$  einer Monolage für eine Messung der Hyperfeinfelder. Während jedes andere oben genannte Meßverfahren Konzentrationen in Größenordnungen von etwa einer Monolage ( $\sim 10^{15}$  Atome) verlangt, was neben der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat immer die Wechselwirkung der adsorbierten Atome untereinander mit sich bringt, erlaubt die PAC-Methode mit einer Konzentration von  $10^{11}$  Sonden-Atomen auf der Oberfläche die Präparation isolierter Adatom-Positionen. Bei einem mittleren Adatom-Abstand von etwa 30 Gitterparametern dominiert die Wechselwirkung zwischen Adatom und Substrat. Die Wechselwirkung zwischen den Sondenatomen kann aufgrund der kurzen Reichweite der Hyperfeinwechselwirkungen vernachlässigt werden.

Das System *einzelnes Atom auf Oberfläche* besitzt einen modellartigen Charakter. Die experimentellen Ergebnisse zur Struktur, zum Magnetismus und zu den elektronischen Eigenschaften geben einen Einblick in die fundamentale Wechselwirkung an der Oberfläche und sind von großem Interesse für die Theorie.

Die Bestimmung magnetischer Hyperfeinfelder der verschiedenen Elemente, eingebaut als Punktdefekte in die ferromagnetischen Wirte Eisen, Kobalt, Nickel, war und ist Untersuchungsgegenstand vieler Forscherteams seit Jahrzehnten. Eine Zusammenstellung gemessener Werte im Volumen findet sich bei [Rao85]. Eine theoretische Beschreibung für die Ursache der magnetischen Hyperfeinfelder der chemischen Elemente in Fe, Co, Ni wurde von Kanamori et al. [KYT81], Dederichs et al. [DZA85] und Akai et al. [AAB90] gegeben.

Auch wurde bereits eine Vielzahl von Untersuchungen an metallischen Grenzflächen zwischen magnetischen und nichtmagnetischen Materialien durchgeführt [VDF91]. An freien Oberflächen hingegen gibt es nur wenige Messungen. Hunger [Hun89] konnte im Rahmen seiner Doktorarbeit durch PAC-Messungen an der Sonde  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  unterschiedliche Adsorbat-Positionen des Cd-Atoms auf einer Pd(111)-Oberfläche bestimmen und gezielt präparieren. Ähnliche Untersuchungen führten Voigt et al. [Voi90], [VFK90] an der magnetischen Ni(111)- und Ni(001)-Oberfläche durch und bestimmten für verschiedene Adsorbatplätze die magnetischen Hyperfeinfelder. Es gelang dabei auf der Ni(001)-Oberfläche bei einer Temperatur von  $T \sim 80$  K den reinen Adatomplatz für das Cd-Atom zu präparieren, wobei ein Feldwert von  $|B_{\text{hf}}| = 7.3(2)$  T ermittelt wurde ( $B_{\text{hf}} = -6.69(3)$  T im Volumen [LKJ76]). Es gibt bisher keine PAC-Untersuchungen an Adatomen auf der freien Fe(001)- und Co(0001)-Oberfläche.

Um theoretische Modelle zur Beschreibung magnetischer Hyperfeinfelder auf Oberflächen zu bestätigen, bedarf es - ähnlich wie für das Verhalten im Volumen [KYT81], [DAZ85] - einer Vielzahl von experimentellen Daten magnetischer Hyperfeinfelder verschiedener Elemente auf den ferromagnetischen Oberflächen.

Der Massenseparator ISOLDE<sup>15</sup> am CERN<sup>16</sup> produziert eine ganze Reihe PAC-tauglicher Isotope (siehe Kapitel 2) in sehr hoher Reinheit (siehe 3.2).

---

<sup>15</sup> Isotope Separator OnLine DEvice

<sup>16</sup> Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire (1951) heute: European Laboratory for Particle Physics

So konnten Granzer et al. [Gra96], [GBH96] mit der Sonde  $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$  in der UHV-Kammer ASPIC<sup>17</sup> an der ISOLDE das magnetische Hyperfeinfeld von Se-Adatomen auf der Ni(001)- und Ni(111)-Oberfläche bestimmen.

In dieser Arbeit wurden die Isotope  $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ ,  $^{79}\text{Rb}/^{79}\text{Kr}$  und  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  verwendet. Es gab zwei wesentliche Motivationen, Selen als Sonde zu verwenden. Zum einen hat das Isotopenpaar Brom/Selen im Gegensatz zur hochbeweglichen  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ -Sonde über einen weiten Temperaturbereich eine stabile Adatomlage [Gra96], zum anderen erwartete man naiverweise auf Grund eines relativ starken Hyperfeinfeldes von Selen im Ni-Volumen und der Tatsache, daß das magnetische Spinmoment von  $0.62\mu_{\text{B}}$  im Volumen auf  $0.69\mu_{\text{B}}$  an der Oberfläche [FKJ99] erhöht ist, ein ähnlich hohes wenn nicht sogar höheres Hyperfeinfeld für Selen auf der Nickeloberfläche.

Doch das Gegenteil war der Fall, das magnetische Hyperfeinfeld von Selen auf der Ni(001)-Oberfläche beträgt  $|B_{\text{hf}}| = 0.8(3)$  T, für die dichtergepackte Ni(111)-Oberfläche ergibt sich  $|B_{\text{hf}}| = 2.7(3)$  T [Gra96], [GBH96]. Der experimentelle Befund konnte 1998 durch Rechnungen und Vorschläge zur Interpretation von Mavropoulos et al. [MSN98] für die 4sp-Elemente, zu denen Selen gehört, bestätigt werden. Da Mavropoulos et al. auch für weitere Elemente auf der Ni(001)- und der Fe(001)-Oberfläche Berechnungen durchführten, war hier die Motivation für diese Arbeit durch zwei Fragen gegeben:

Ist das magnetische Hyperfeinfeld von Selen auch auf anderen ferromagnetischen Substraten, Eisen und Kobalt, stark reduziert?

und

Steigt das magnetische Hyperfeinfeld von Krypton, das im Volumen von Nickel einen Wert von  $B_{\text{hf}} = -0.7(1)$  T [SBK95] hat, auf der Ni(001)-Oberfläche wie berechnet auf den Wert von etwa 7 T?

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten der Sonde  $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$  auf einkristallinen metallischen Oberflächen betrachtet. Granzer konnte im Rahmen seiner Doktorarbeit zeigen [Gra96], daß der EFG von Selen auf der Ni(001)- und Pd(001)-Oberfläche mit steigender Temperatur abnimmt, während er auf der Ni(111)-Oberfläche zunimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Frage nachgegangen, ob das Temperaturverhalten des EFG in Korrelation zur Probenorientierung und damit zur Packungsdichte steht. Dazu wurde der EFG von  $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$  temperaturabhängig auf Co(0001) und Pd(111) gemessen. Die Ergebnisse werden vorgestellt und mit Hilfe von Rechnungen zur elektronischen Struktur interpretiert.

---

<sup>17</sup> Apparatus for Surface Physics and Interfaces at CERN