

4. Meßergebnisse und Interpretation

In diesem Kapitel werden die Meßergebnisse zu den PAC- Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, vorgestellt und interpretiert.

Für die richtige Interpretation der PAC-Messung an Adsorbatatomen ist die Kenntnis des von den Adsorbatatomen eingenommenen Platzes nötig. Es werden daher im Absatz 4.1 die Adsorbatpositionen der in dieser Arbeit verwendeten Sonden auf den untersuchten einkristallinen Oberflächen diskutiert.

Im Abschnitt 4.2 werden die PAC-Messungen kombinierter Wechselwirkung an den Systemen $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Fe(001), $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Co(0001), $^{79}\text{Rb}/^{79}\text{Kr}$ auf Ni(111) und $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf Ni(111) präsentiert. Der Schwerpunkt lag hierbei in der Bestimmung des magnetischen Hyperfeinfeldes der verwendeten Sonden in der Adatomposition auf den ferromagnetischen einkristallinen Oberflächen. Die Meßergebnisse werden im Abschnitt 4.2.5 mit Rechnungen von Mavropoulos et al. [MSN98] zum Verhalten der Hyperfeinfelder der 4sp-Elemente auf Ni(001) und Fe(001) verglichen. Es kann ein konsistentes Bild zur Interpretation der in dieser Arbeit gemessenen magnetischen Hyperfeinfelder entwickelt werden.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit, die PAC-Untersuchung des temperaturabhängigen Verhaltens des EFG der Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Pd(111), ist Gegenstand im Abschnitt 4.3. Diese Messung erweitert zusammen mit der temperaturabhängigen Messung des EFG von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Co(0001), vorgestellt in Abschnitt 4.2, eine Reihe an Untersuchungen¹ zur Temperaturabhängigkeit des EFG von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf einkristallinen Oberflächen mit (001)- bzw. (111)-Orientierung. Die hier durchgeführten Messungen und die Messungen von Granzer [Gra96] werden im Abschnitt 4.3.3 mit Rechnungen von Lindgren zum Verhalten des EFG als Funktion des Abstandes zwischen dem Adatom und der Substratoberfläche verglichen. Das systematische Verhalten des EFG: linear fallend mit wachsender Temperatur auf (001)-orientierten Oberflächen und linear steigend mit wachsender Temperatur auf (111)-orientierten Oberflächen kann unter Zuhilfenahme dieser Rechnungen plausibel dargestellt werden.

4.1 Bestimmung des Adsorbatplatzes der Sonde

Bedeutende Vorarbeiten auf dem Gebiet der Oberflächenuntersuchung mit den PAC-Sonden $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ sowie $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ stammen von Finck [Fin93], Hunger [Hun89], Voigt [Voi90], Lohmüller [Loh96], und Granzer [Gra96]. Während Lohmüller die Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ erstmalig zur Untersuchung der Chemisorption von Brom auf unterschiedlich rekonstruierten Si-

¹ siehe [Gra96]: temperaturabhängige Messung des EFG von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Ni(001), Pd(001) und Ni(111)
siehe [Loh95]: temperaturabhängige Messung des EFG von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Si(001) und Si(111)

luziumoberflächen benutzte, setzte Granzer $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ erstmalig auf metallische Einkristalloberflächen mit verschiedener Orientierung, wobei die Messungen zu den magnetischen Hyperfeinfeldern von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Ni(001) sowie Ni(111) und anschließende Rechnungen zur Interpretation der Meßdaten Auslöser für die im Folgenden vorgestellten Messungen sind.

Wie bereits erwähnt, erfolgt die Probenpräparation mit dem Mutterisotop der zu messenden Sonde also Brom und Indium. Ihr Verhalten auf der Oberfläche hinsichtlich Adsorptionsplatz, Diffusion oder Desorption wird über die lokale Umgebung der Sonde während des Zerfalls zum Selen bzw. zum Cadmium und damit über den EFG und das magnetische Hyperfeinfeld der entsprechenden Umgebung entscheiden. Diesen Sachverhalt kann man gezielt ausnutzen, um die elektronischen und magnetischen Eigenschaften unterschiedlicher Adsorptionsplätze auf einer Oberfläche zu untersuchen.

Wenn man sich die Oberfläche eines wohl präparierten Einkristalls ansieht, wird man immer eine gewisse Restrauhigkeit feststellen (Inseln, Stufen, Versetzungen). Dies ist am Beispiel einer Oberfläche eines Kristalls von primitiver kubischer Struktur in Abb. 4.1 gezeigt. Deutlich zu sehen ist eine Stufe von einatomarer Höhe. Beim Aufdampfen der radioaktiven Sonden und der anschließenden PAC-Messung muß beachtet werden, daß verschiedene Plätze, wie sie in Abb. 4.1 dargestellt sind, präpariert werden können und diese aufgrund ihrer unterschiedlichen lokalen Umgebung verschiedene EFG's und magnetische Hyperfeinfeldern hervorbringen können. In den Arbeiten von Hunger und Voigt wurden daher gezielt verschiedene Adsorbatplätze präpariert und deren Hyperfeinwechselwirkungen untersucht. So konnte Hunger in seiner Arbeit temperaturabhängig alle fünf in Abb. 4.1 dargestellten Plätze für $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf einer Pd(111)-Oberfläche präparieren und sie anhand des Betrags und der Richtung des EFG's identifizieren.

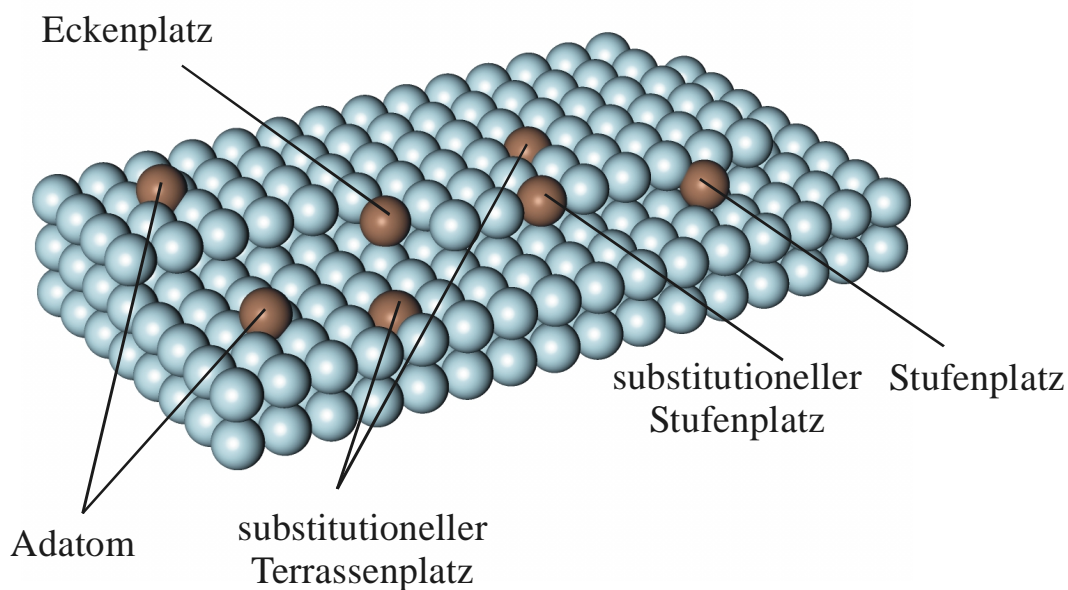


Abb. 4.1: Darstellung einer einkristallinen Oberfläche mit einer Insel von einatomarer Höhe. Die hier dargestellten fünf verschiedenen Oberflächenpositionen konnten von Hunger auf Pd(111) präpariert und identifiziert werden.

Die Präparation der einzelnen Plätze erfolgte durch Variation der Proben­temperatur nach dem Aufbringen der Sonden. In Abhängigkeit von der Temperatur konnte Voigt auf der Ni(001)-Oberfläche drei verschiedene Plätze präparieren. Bei Temperaturen bis zu 120 K dominiert der Adatomplatz, bei höheren Temperaturen (bis 250 K) diffundieren die In-Atome zu den Stufen und bei noch höheren Temperaturen wandern sie in die Stufen hinein und nehmen substitutionelle Terrassenplätze ein.

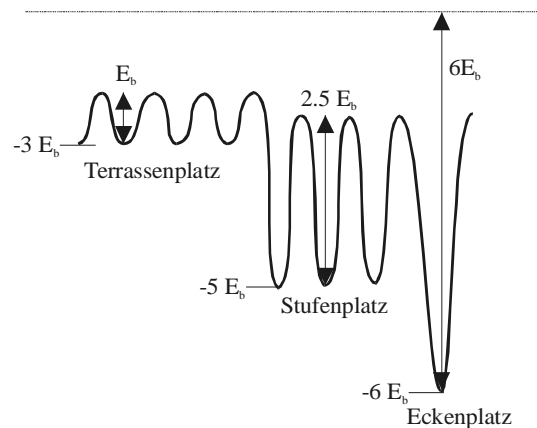


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der potentiellen Energie für ein Oberflächenatom auf einer Mo(110)-Oberfläche im Modell Nächster-Nachbar-Wechselwirkung (aus [Haa93]).

Das Migrationsverhalten der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf einer Mo(110)-Oberfläche wurde hinsichtlich der Wechselwirkung mit nächsten Nachbarn beschrieben (siehe Abb. 4.2) [Haa93]. Dabei geht man von additiven Bindungsenergien E_b zu den nächsten Atomen aus. Als Adatom sitzt das In-Atom auf einem dreifach koordinierten Platz mit $-3E_b$ Bindungsenergie. Wird eine der Bindungen gebrochen (E_b) kommt es zur Diffusion auf der Terrasse bis ein Platz mit stärkerer Bindung (z.B. Stufe) eingenommen wird. Hier müssen zwei der drei Bindungen aufgebrochen werden ($\sim 2.5 E_b$), um zu einer Diffusion entlang der Stufe zu führen, u.s.w..

Somit zeigt sich, daß für die Messung des magnetischen Hyperfeinfeldes der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf dem Ni(111)-Adatomplatz – dem Platz mit der schwächsten chemischen Bindung auf der Oberfläche – eine Proben­temperatur von ~ 80 K schon beim Aufdampfen der radioaktiven Sonden nicht überschritten werden durfte. Diese Messung wurde daher mit Hilfe des heliumgekühlten Probenmanipulators durchgeführt.

Für Halogene wie Brom geht aus experimentellen und theoretischen Arbeiten hervor [SHS00], daß sie an Metalloberflächen sehr stark chemisorbiert werden und erst bei hohen Temperaturen diffundieren bzw. desorbieren (Desorption bei 950 K für atomares Brom von Pd(111) [TLa81]).

Für die richtige Interpretation der Meßdaten ist nicht nur die Kenntnis des Diffusionsverhaltens der Sonden auf der Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur vonnöten, auch der eingenommen Adsorbatplatz ist entscheidend. Auch hier wird auf die Kenntnis aus anderen Experimenten zurückgegriffen.

Auf der Co(0001)-, Fe(001)-, der Pd(111)-, der Ni(111)-Oberfläche sowie der Oberfläche sind folgende Adsorbatplätze denkbar:

1. der on-top Platz
2. und 3. Muldenplätze und der
4. Brückenplatz (nähere Erklärungen siehe Abb. 4.3, 4.4, 4.5)

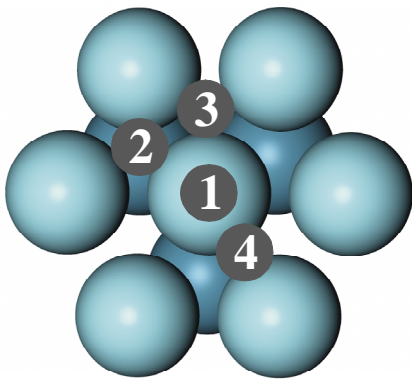


Abb. 4.3:

Adsorbatplätze auf Co(0001):

1. on-top Platz
2. hcp-Muldenplatz (ein Co-Atom in der nächsten Lage unter dem Adatom, dreifach koordiniert)
3. fcc-Muldenplatz (kein Co-Atom unter dem Adatom, dreifach koordiniert)
4. Brückenplatz

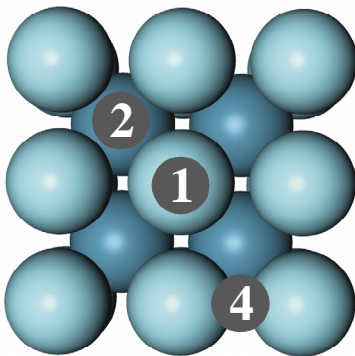


Abb. 4.4:

Adsorbatplätze auf Fe(001):

1. on-top Platz
2. Muldenplatz (vierfach koordiniert)
4. Brückenplatz

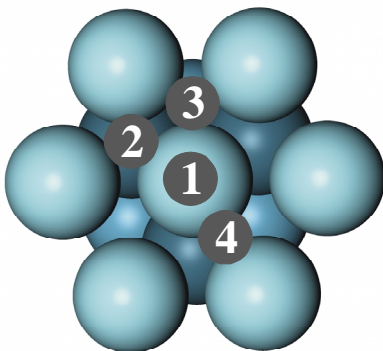


Abb. 4.5:

Adsorbatplätze auf Pd(111), Ni(111):

1. on-top Platz
2. hcp-Muldenplatz
3. fcc-Muldenplatz
4. Brückenplatz

Zahlreiche experimentelle Untersuchungen sowie Rechnungen zur Struktur von Adsorbaten auf den hier interessierenden Oberflächen wurden bereits in der Vergangenheit durchgeführt, deren Erkenntnisse für die hiesigen Fälle auszunutzen sind. Dabei wurden sowohl hochverdünnte Adsorbate (einzelne Adatome) als auch ganze Monolagen untersucht. Wegen der Ähnlichkeit im elektronischen Schalenbau seien hier vom besonderen Interesse die Halogene (F, Cl, Br, I) und die Chalkogene (O, S, Se, Te).

1. **Fe(001):** Auf der Fe(001)-Oberfläche wurden experimentell und theoretisch hinsichtlich Struktur, Elektronik und Magnetismus insbesondere die Adsorbate:

O: [LJJ77], [JLS78], [ATL85], [HHe85], [CPi86], [JCB88], [CBJ90], [PDr97], [FMS98], [GWB00]

S: [LJJa77], [DPG84], [JCB88], [CPi88], [SJB89], [CBJ90], [SJB95], [RPS96], [GWB00]

C: [JLS78], [PDr97]

N: [PDr97]

Cl: [DJo79], [Ish90] untersucht. Alle Adatome nehmen dabei den vierfach koordinierten Muldenplatz ein. Untersuchungen an Brom oder Selen auf (001)-orientierten Oberflächen (Br auf Ni(001) [LRH85], Se auf Ni(001) [RKT82]) weisen ebenfalls auf den vierfach koordinierten Muldenplatz hin, so daß als Adatomposition auf Fe(001) für die Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ der vierfach koordinierte Muldenplatz angenommen wird.

2. **Co(0001):** Die Wechselwirkung zwischen Adsorbaten und der Oberfläche des Kobalt ist bei Weitem nicht so ausführlich studiert wie bei anderen Übergangsmetallen (Ag, Cu, Ni, Fe, Au...). In bezug auf bereits oben beim Eisen erwähnte Elemente seien Arbeiten von:

O: [GBS94], [BLG98], [PDr01],

N: [PDr01]

C: [PDr01] genannt.

Pick et al. berechneten in dieser Arbeit den Einfluß der Adsorbate auf den Magnetismus an der Co(0001)-Oberfläche. Sie gingen bei den Rechnungen vom dreifach koordinierten Muldenplatz aus. Feibelman [Fei99] sowie Ganduglia-Pirovano et al. [GPS99] diskutierten, wann der hcp- oder der fcc-Muldenplatz der dichtest gepackten Oberfläche eingenommen wird und machten dies von elektrostatischen Effekten abhängig (Ladungstransfer, Einfluß der nächsten Lagen). So nimmt Sauerstoff auf den fcc(111) Oberflächen von Ni, Rh, Ir, Pt den fcc-Muldenplatz ein, während es auf Ru mit der hcp(0001)-Orientierung den hcp-Muldenplatz besetzt. Für die Berechnung der magnetischen Momente der obersten Kobaltatome sowie des induzierten Moments am Sauerstoff- Kohlenstoff bzw. Stickstoffatom haben Pick et al. [PDr01] beide Muldenplätze für eine p(2x2)-Überstruktur gerechnet und nur geringe Variationen festgestellt (siehe Tab. 4.1).

Adatom A	Struktur	Bindungsabstand A-Co [Å]	magnetisches Moment [μ_B]
C	hcp-Mulde	2.0 ²	-0.21 ³
	fcc-Mulde	2.0	-0.21
N	hcp-Mulde	2.0	-0.22
	fcc-Mulde	2.0	-0.20
O	hcp-Mulde	2.0	0.14 ⁴
	fcc-Mulde	2.0	0.14

Tab. 4.1: Berechnete induzierte magnetische Momente am Adatom A auf Co(0001) (aus [PDr01]).

So wird aufgrund dieser Rechnungen und der Diskussion in [Fei99] der dreifach koordiniert fcc-Muldenplatz für ⁷⁷Br/⁷⁷Se auf Co(0001) favorisiert.

3. Pd(111): Zu Adatomen auf Pd(111) gibt es Strukturuntersuchungen von:

Cl: [Er180],

Br: [TLa82], [NGo83], [LNe83],

O: [MHH93],

I: [DSA99].

Es wird der dreifach koordinierte fcc-Muldenplatz für die Adsorbate angegeben.

4. Ni(111): Für die (111)-orientierte Oberfläche und deren Wechselwirkung mit Adsorbaten seien Arbeiten von:

C: [GEI94]

O: [HFa82], [Bau86], [GEI94]

S: [RKTa82], [Bau86]

Se: [RKTa82], [GEI94], [Gra96]

Cl: [EWa77], [Bau86], [WHH91]

F: [Bau86]

Auch auf der dichtgepackten Nickeloberfläche nehmen Halogene und Chalkogene den dreifach koordinierten Muldenplatz ein.

Feibelman [Fei98] gibt an, daß die Präferenz der Chalkogene, den dreifach koordinierten Muldenplatz auf dichtgepackten Metalloberflächen, an denen das Metallgitter fortgesetzt

² Die Bindungslänge zwischen Sauerstoff und Kobalt auf dem Muldenplatz von fcc Co(001) beträgt 1.94 Å [MZB78] und wurde hier auf Co(0001) mit 1.9 sowie 2.0 Å angesetzt. Hier die magnetischen Momente bei 2.0 Å.

³ Sowohl in dieser Arbeit als auch bei... wird darauf hingewiesen, daß C und N antiferromagnetisch an das Substrat koppeln im Vergleich zum O, der ferromagnetisch koppelt.

⁴ Für ein einzelnes Sauerstoffatom wird ein Moment von 0.36 μ_B berechnet [PDr99]

würde, einzunehmen, durch einen Überschuß an ungesättigten Valenzen bei den Chalkogenen bzw. durch sogenannte Oberflächen- „frontier orbitals“ [Fuk82], [FHa85] erklärbar sei. „Frontier orbitals“ treten an den Stellen, an denen das Gitter fortgesetzt würde, d.h., bei fcc(111)-Flächen an den fcc-Mulden und an hcp(0001) an den hcp-Mulden, auf. Dieser heuristischen Annahme widersprechen jedoch ab-initio-Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie. Bei Feibelman zeigt sich, daß zwar der Muldenplatz eingenommen wird, ob jedoch fcc oder hcp hängt im Wesentlichen von der Wechselwirkung des „Adatom-3-nächste-Nachbarn-Komplex“ mit dem Rest der Metallmatrix ab.

4.2 Magnetische Hyperfeinfelder von Adatomen auf Co(0001), Fe(001) und Ni(111)

Es werden die Meßergebnisse kombinierter Hyperfeinwechselwirkung der Sonden $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf den Oberflächen Co(0001) und Fe(001), der Sonde $^{79}\text{Rb}/^{79}\text{Kr}$ auf Ni(111) sowie der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf Ni(111) in der Adatomposition vorgestellt. Die ferromagnetischen Substrate (Einkristalle für Kobalt und Nickel, ein dünner Film für Eisen) wurden, wie im Kapitel 3. Abschnitt 3.6. beschrieben, präpariert und charakterisiert. Die radioaktiven Sonden wurden nach erfolgter Implantation in den Fänger auf die Probenoberfläche aufgebracht, vgl. 3.6.7. Die Sondenkonzentration auf der Oberfläche betrug $\sim 10^{-4} - 10^{-3}$ einer Monolage. An den präparierten Proben wurden R(t)-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen.

4.2.1 $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf $\text{Co}(0001)$

Die PAC-Sonden $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ wurden bei einer Temperatur von 300 K auf die $\text{Co}(0001)$ -Oberfläche aufgedampft. Vier PAC-Spektren wurden bei verschiedenen Meßtemperaturen in der Standartgeometrie, vgl. Kap. 2.2, aufgenommen. Mit dem Auswerteprogramm DEPACK94 wurden theoretische Fitkurven an die Spektren angepaßt, die Fitparameter wie Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ω_Q , den Asymmetrieparameter η , die Lamorfrequenz ω_L und den Anteil der Sonden, die zur entsprechenden Wechselwirkung beitragen, liefern. Die $R(t)$ -Spektren, Fitkurven und die Fouriertransformierten der Fitkurven sind in der Abb. 4.6 dargestellt.

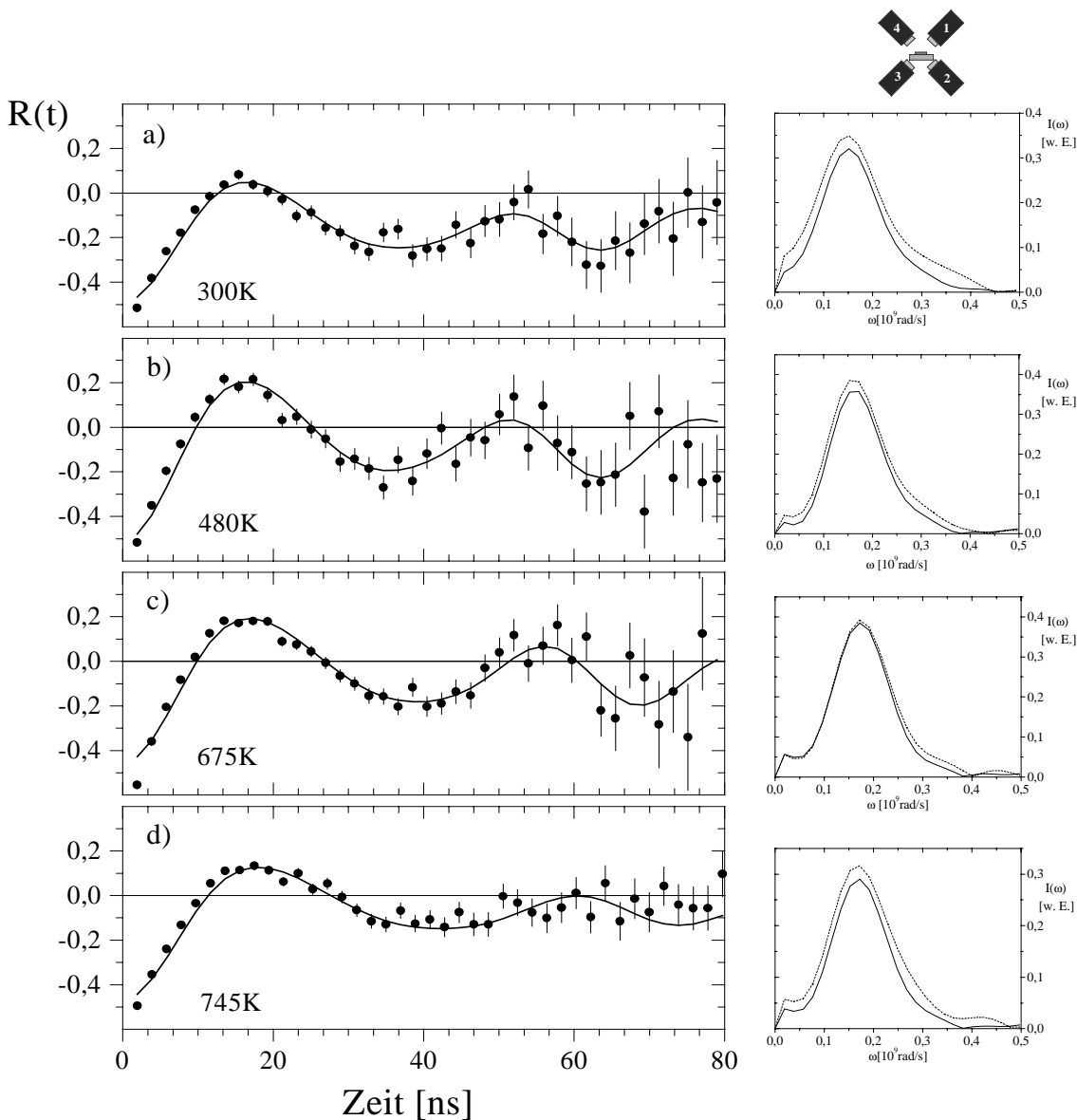


Abb. 4.6: links: $R(t)$ -Spektren der PAC-Messungen an der Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf der $\text{Co}(0001)$ -Oberfläche, aufgenommen bei verschiedenen Meßtemperaturen, rechts: die entsprechenden Fouriertransformierten (Exp.: gestrichelte Linie, Theorie: durchgezogene Linie).

Der Fit an die Meßdaten ergab, daß etwa 80 % der Sonden einen identischen Oberflächenplatz einnehmen. Da der Fit bei allen Spektren keine Asymmetrie für den EFG ($\eta = 0$) ergab, steht der EFG senkrecht zur Kristalloberfläche. Die zur Wechselwirkung beitragende Fraktion wird daher der Muldenplatz zugeschrieben. Die aus den Fitkurven ermittelten Parameter sind in Tab. 4.2 aufgelistet.

Meßtemperatur T [K]	Co- Struktur	Detektorgeometrie	ν_Q^1 [MHz]	$ V_{zz} $ [10^{17}Vcm^{-2}]	$ B_{hf} ^2$ [T]
300	hcp	90° (0°)	86(3)	4.7(1)	2.1(3)
300	hcp	45°	84(2)	4.6(1)	2.2(2)
480	hcp	45°	93(2)	5.1(1)	2.2(2)
675	hcp	45°	101(2)	5.5(1)	2.3(2)
745	fcc	45°	99(3)	5.4(1)	2.4(2)

Tab. 4.2: Zusammenfassung der aus den Fitkurven gewonnenen Parameter; der Sondenanteil betrug $\sim 80\%$, der Asymmetrieparameter $\eta = 0$.

Diffusion der Sonden auf der Oberfläche kann ausgeschlossen werden, da sie zu Änderungen der Asymmetrie und der Größe und Richtung des EFG führten [Hun89], [Loh95]. Das PAC-Spektrum, aufgenommen bei 745 K, sowie die Auswertung des Spektrums zeigen, daß der Phasenübergang von der hcp- zur fcc-Struktur zu keinen wesentlichen Veränderungen in den Wechselwirkungsparametern führt. Das Auftreten kombinierter Wechselwirkung von Se auf Co(0001) im Vergleich zu rein quadrupolarer, kann durch die in Kapitel 2.2 beschriebene 90°-Detektorgeometrie geprüft werden. Die Richtung des EFG ist bei Einnahme des Muldenplatzes (C_{3v} -Symmetrie) auf der Kobaltoberfläche parallel zur Probennormale. Der EFG zeigt in der 90°-Detektorgeometrie in einen der Detektoren. Bei reiner Quadrupolwechselwirkung ist die von den Detektoren gemessene Anisotropie nicht gestört, das aufgenommene Zählra-

¹ Für die Berechnung des EFG und der Quadrupolkopplungskonstante ν_Q wurde von einem Kernquadrupolmoment von $Q = 0.76$ b [Haa94] ausgegangen. ν_Q ist definiert als:

$$\nu_Q = \frac{4I(2I-1)\omega_Q}{2\pi} = \frac{eQV_{zz}}{h}$$

² Das magnetische Hyperfeinfeld $|B_{hf}|$ wurde berechnet aus der Wechselwirkungsfrequenz ω_L über die Beziehung:

$$B_{hf} = -\frac{\hbar I}{m_N} \omega_L$$

tenverhältnis $R(t)$ wäre über die Zeit konstant (gestrichelte Linie in Abb. 4.7). Da im Fall von ^{77}Se auf $\text{Co}(0001)$ in der 90° -Geometrie eine Wechselwirkungsfrequenz gemessen wird (Abbildung 4.7), stellt das den Einfluß des magnetischen Hyperfeinfeldes dar. Die Fitparameter ω_Q , ω_L , η für das 90° - $R(t)$ -Spektrum sind die gleichen wie bei dem Spektrum, daß in Standardgeometrie bei 300 K gemessenen wurde.

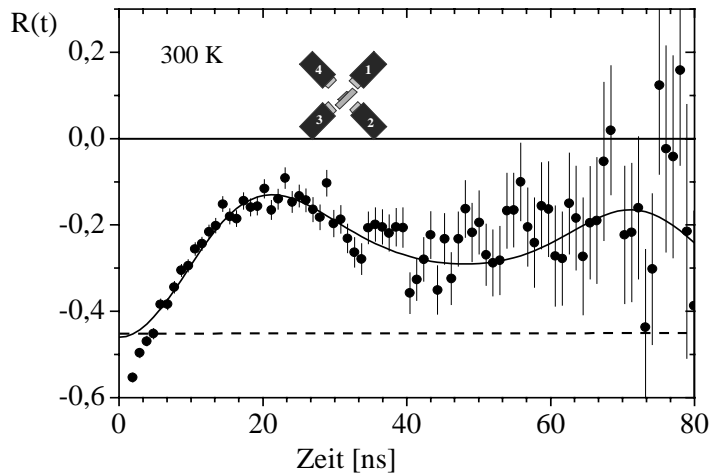


Abb. 4.7: $R(t)$ -Spektrum aufgenommen in der 90° -Detektorgeometrie. Im Fit wurden die gleichen Parameter benutzt wie für das Spektrum in Abb.4.6. Eine reine Quadrupolwechselwirkung mit senkrecht zur Oberfläche orientiertem EFG hätte ein Spektrum zur Folge, daß durch die gestrichelte Linie angepaßt würde.

Das magnetische Hyperfeinfeld sowie der elektrischen Feldgradient von Se auf $\text{Co}(0001)$ in Abhängigkeit von der Temperatur sind graphisch in Abb. 4.8 und Abb. 4.9 dargestellt.

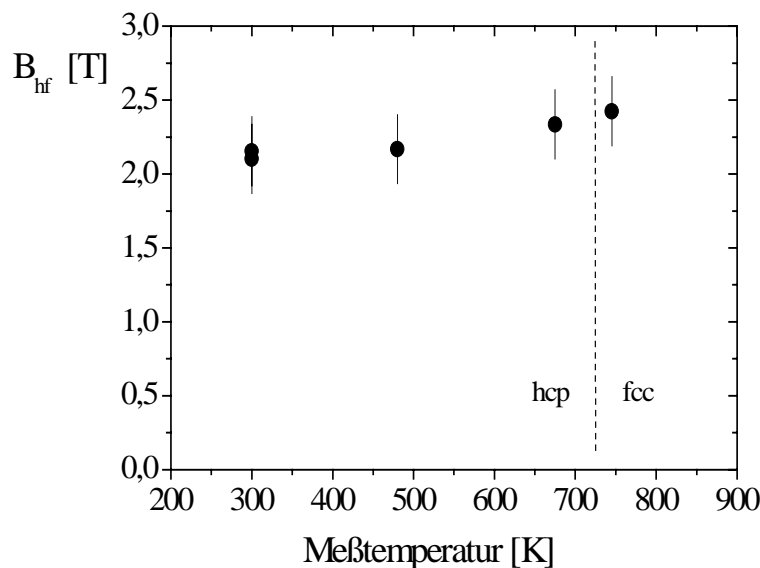


Abb. 4.8: Das magnetische Hyperfeinfeld von Selen (gemessen mit der Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$) auf der $\text{Co}(0001)$ -Oberfläche in Abhängigkeit von der Meßtemperatur. Auch nach dem Phasenübergang tritt im Rahmen des Meßfehlers keine Änderung von B_{hf} auf.

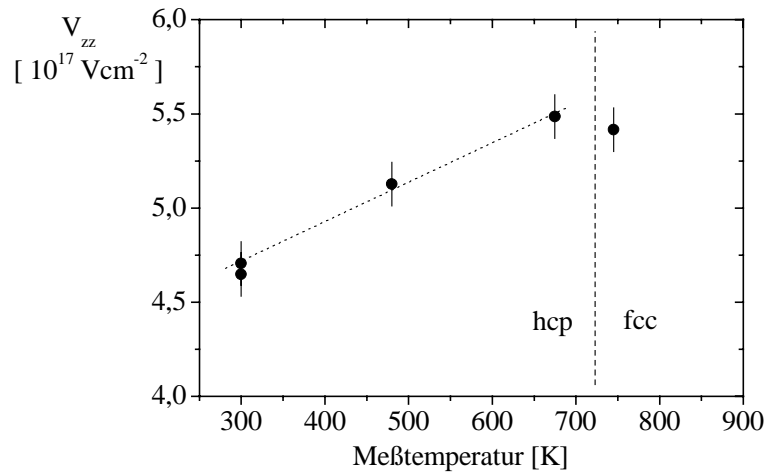


Abb. 4.9: Der EFG von Selen auf der Co(0001)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Meßtemperatur. Als wesentlich zu bemerken, ist das linear steigende Verhalten des EFG mit der Temperatur, welches für metallische Systeme derart bisher nur für Selen auf Ni(111) beobachtet wurde [Gra96].

Zu dieser Messung läßt sich zusammenfassend bemerken, daß:

1. die kombinierte Hyperfeinwechselwirkung von Selen auf der Co(0001)-Oberfläche in einem Temperaturbereich von 300 K bis 745 K gemessen wurde (bis über den strukturellen Phasenübergang hcp – fcc hinaus),
2. das magnetische Hyperfeinfeld von Selen auf Co(0001), ähnlich wie im Fall von Selen auf Ni(001) und Ni(111), drastisch gegenüber dem Volumenwert reduziert ist,
3. das magnetische Hyperfeinfeld im gemessenen Temperaturbereich nahezu konstant bei $|B_{\text{hf}}| \sim 2.2 \text{ T}$ bleibt ($T_{\text{C}}(\text{Co}) = 1403 \text{ K}$) und
4. der EFG mit steigender Temperatur ansteigt (bisher bei metallischen Systemen nur für Se auf Ni(111) beobachtet [Gra96]).

Die Interpretation der Meßergebnisse erfolgt in den Abschnitten 4.2.5 und 4.3.3.

4.2.2 $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf 40 ML Fe(001)

Die Messung der kombinierten Hyperfeinwechselwirkung von Selen auf der Fe(001)-Oberfläche wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

Die Präparation des Eisenfilms ist in Abschnitt 3.6.5. näher beschrieben. Die ^{77}Br -Sonden wurden bei 300 K auf die Probenoberfläche gedampft, bei der gleichen Temperatur wurde das PAC-Spektrum gemessen. Die Anpassung der theoretischen Kurve an die Meßdaten ergab zwei Sondenfraktionen, die unterschiedliche Adsorbatplätze einnahmen. Eine Fraktion von 35(3) % besitzt eine axialsymmetrische Oberflächenumgebung. Für sie ist der Asymmetrieparameter $\eta = 0$, der EFG steht senkrecht auf der Probenoberfläche. Der für diese Fraktion ermittelte EFG hat eine Stärke von $3.3(3)10^{17}\text{Vcm}^{-2}$. Sowohl die Richtung als auch der Betrag des EFG, der vergleichbar ist mit anderen für Se ermittelten Feldgradienten auf metallischen Oberflächen (Pd(001): $5.8(1)*10^{17}\text{Vcm}^{-2}$ [Gra96], Ni(001): $3.4(2)*10^{17}\text{Vcm}^{-2}$ [Gra96]), identifizieren diese Fraktion als Adatome auf der Fe(001)-Oberfläche. Für die zweite Fraktion ergab die Auswertung des Spektrums einen elektrischen Feldgradienten V_{zz} , der Stärke $9.3(3)*10^{17}\text{Vcm}^{-2}$. Für den Fit der 2. Fraktion konnten zwei Parametersätze gefunden werden, die das Spektrum gut wiedergaben. In beiden Fällen betrug χ^2 0.87(2). Dabei zeigte sich, daß die Hyperfeinwechselwirkungsfrequenzen ω_L und ω_Q beider Fraktionen nur wenig variierten. Die Variation spielt sich im angegebenen Fehler der in Tabelle 4.3 aufgelisteten Parameter ab. Es besteht eine starke Korrelation zwischen dem Asymmetrieparameter, den Winkeln der Hyperfeinfelder der zweiten Fraktion sowie der Stärke der Fraktion. Beide Parametersätze sind in der geteilten Spalte der Stufenplatzfraktion angegeben.

Parameter	Adatom	Stufenplatz ³	
ν_Q [MHz]	61(3)	175(4)	
$ V_{zz} [10^{17}\text{Vcm}^{-2}]$	3.3(3)	9.3(3)	
Asymmetrie η	0	0.23(2)	0.93(2)
$\angle(\vec{n}, \vec{z}_{EFG})$	0(2)°	132(3)°	122(2)°
$\angle(\mathbf{B}_{hf}, \vec{z}_{EFG})$	90(3)°	133(2)°	106(3)°
$ \mathbf{B}_{hf} $ [T]	6.1(3)	10(1)	8.4(5)
Anteil	35(3) %	61(2) %	53(2)%

Tab. 4.3: Zusammenfassung der aus den angepaßten theoretischen Kurven gewonnenen Daten für die beiden Sondenfraktionen von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf der Fe(001)-Oberfläche. Die Spektren wurden in Standardgeometrie bei einer Temperatur von 300 K aufgenommen.

³ Die hier als Stufenplatz bezeichnete Sondenposition wurde nicht eindeutig als Stufe identifiziert, aber als wahrscheinlichste angenommen. Eine systematische Untersuchung der Adsorbatplätze von Se auf Fe(001) ähnlich wie bei [Hun91] im Fall von Cd auf Pd(111) wäre erforderlich, um den Stufenplatz eindeutig zu identifizieren.

Für beide Parametersätze sind die $R(t)$ -Spektren und die Fouriertransformierten in Abb. 4.10 dargestellt. Aus den theoretischen Kurven wurden die in der Tabelle 4.3 angegebenen Hyperfeinwechselwirkungsfrequenzen, Asymmetrieparameter, Winkel und Fraktionsstärken ermittelt.

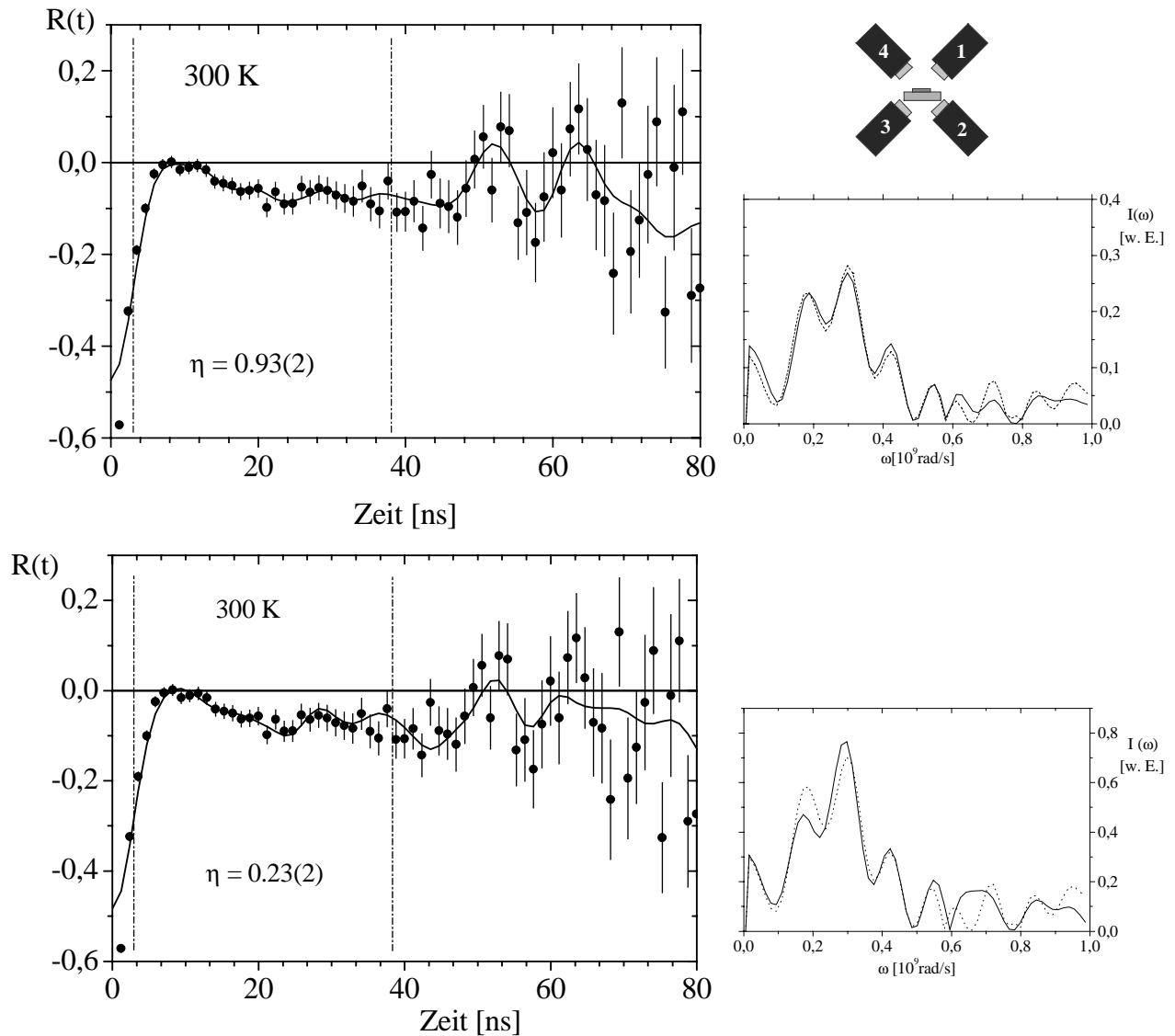


Abb. 4.10: Oben: Das $R(t)$ -Spektrum von Selen auf der (001)-orientierten Oberfläche eines 40 ML Eisenfilms aufgenommen in der Standartgeometrie. Die Messung wurde bei 300 K durchgeführt. Für die Fitkurve wurde ein Asymmetrieparameter der zweiten Fraktion von 0.93(2) bestimmt. Rechts daneben: die Fouriertransformierten der Meßdaten (gestrichelte Linie) und der theoretischen Kurven (durchgezogene Linie). Unten: Das gleiche Spektrum mit eingezeichneter Fitkurve bei $\eta = 0.23(2)$. Die senkrechten gestrichelten Linien in den Spektren kennzeichnen den Fitbereich: von 2.7 ns bis 38 ns. (Zeitauflösung der PAC-Elektronik: 2.2 ns)

Die Fitparameter dieser zweiten Fraktion deuten darauf hin, daß sich die Atome in einer Umgebung höherer Koordination befinden. Der Adsorbatplatz kann nicht eindeutig identifiziert

werden. Eine gezielte Präparation von Adsorbatplätzen des Selen auf einem Fe(001)-Film gewachsen auf GaAs ist insofern nicht durchführbar, da die Probertemperatur der einzige Parameter ist, der die Sonden zur Diffusion an höher koordinierte Adsorbatplätze veranlaßt. Diese kann kaum variiert werden, da Segregation von As an die Fe-Oberfläche durch Temperaturerhöhung begünstigt wird. Geht man von einem Oberflächenprofil des Eisenfilms, wie in Abbildung 3.14 dargestellt, aus - der Film besteht aus Fe-Inseln mit Größen von etwa $(50 \times 80) \text{ \AA}^2$ bei einem Höhenunterschied von 3 \AA (2 ML) - ist der freie Stufenplatz der wahrscheinlichste. Da die Fraktion höherer Koordination größer ist als die Zahl der Adatome, kann angenommen werden, daß die Fe-Inseln kleiner sind, als bei [TKJ96] vorgestellt. Damit steigt die Zahl von Stufenplätzen relativ zu der Terrassenplatzzahl. In den folgenden Grafiken wird exemplarisch gezeigt, wie das $R(t)$ -Spektrum kombinierter Wechselwirkung aus Abbildung 4.10 sich aus den einzelnen Hyperfeinwechselwirkungen zusammensetzt. Dazu wird die theoretische Kurve aus dem PAC-Spektrum von Selen auf Fe(001) zerlegt in die Bestandteile „Stufenplatzwechselwirkung“ und „Adatomwechselwirkung“. Diese wiederum werden verglichen im Bild reiner quadrupolarer Wechselwirkung und kombinierter Wechselwirkung. Erst die Summe kann zum oben in Abb. 4.10 gezeigten Spektrum führen.

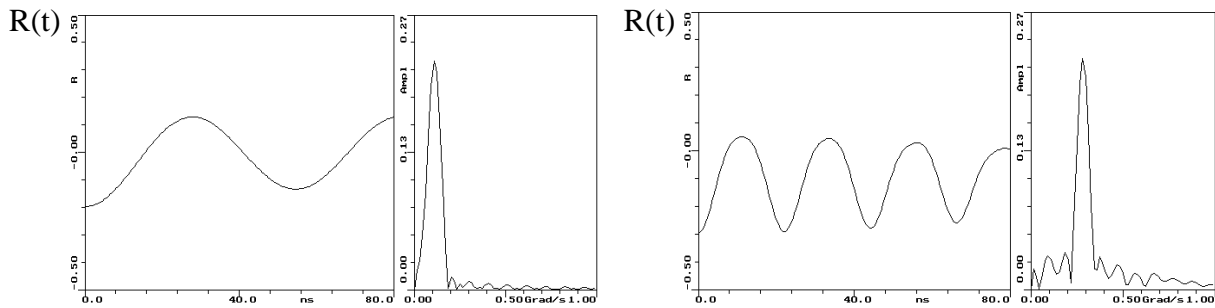


Abb. 4.11: Es sind die reinen quadrupolaren Wechselwirkungen beider Fraktionen als $R(t)$ -Spektrum und Fouriertransformierte dargestellt, links: für das Adatom, rechts: für den Stufenplatz.

Kombiniert man beide EFG's ergibt sich folgende Signatur:

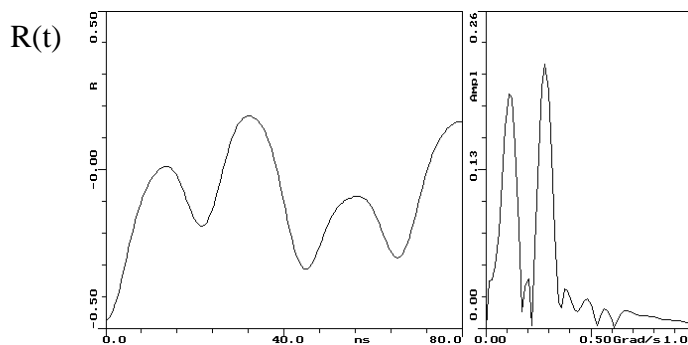


Abb. 4.12: Simulation des PAC-Spektrums beider Sondenfraktionen ohne magnetische Wechselwirkung ($B_{hf} = 0 \text{ T}$).

Betrachtet man jetzt wieder die einzelnen Fraktionen und gibt zu jeder das aus dem Spektrum gewonnene magnetische Hyperfeinfeld dazu, erhält man folgende Simulationsspektren:

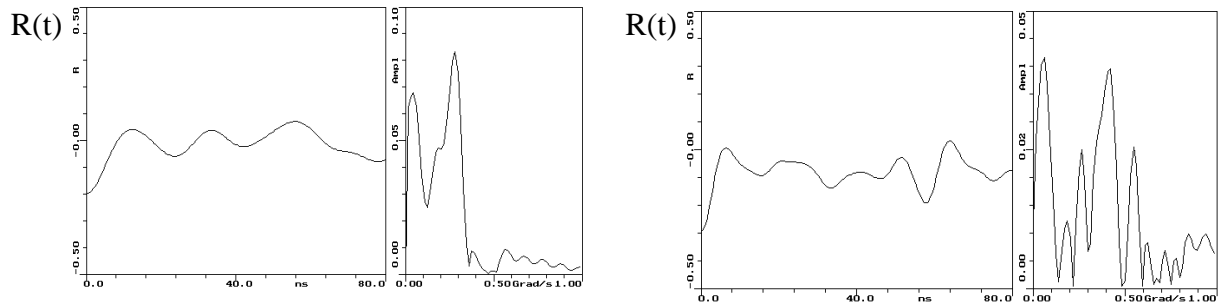


Abb. 4.13: Kombinierte Wechselwirkung der einzelnen Fraktionen, links: für das Adatom, rechts: für den Stufenplatz.

Erst die Superposition beider kombinierter Wechselwirkungen gibt das gemessene Spektrum wieder:

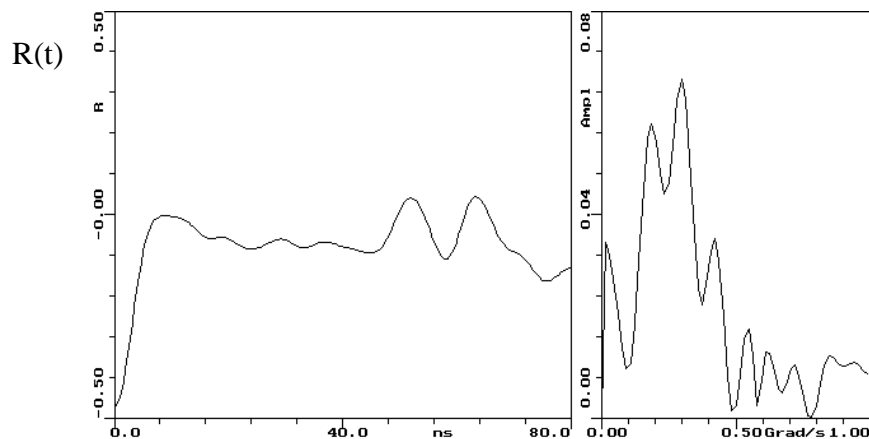


Abb. 4.14: Theoretische Kurve des $R(t)$ -Spektrums der in Abbildung dargestellten Messung von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf $\text{Fe}(001)$.

Es sollen jetzt die unterschiedlichen Parametersätze für die Stufenfraktion diskutiert werden. Der Vergleich mit anderen Meßergebnissen von Hyperfeinwechselwirkungen radioaktiver Sonden in Umgebungen mit höherer Koordination als am Adatomplatz (Stufen, Kanten, substitutionelle Stufen etc.) zeigt, daß der Parametersatz mit $\eta = 0.23(2)$ als wahrscheinlich angesehen werden kann. Hunger [Hun89] findet für den Stufen- und Eckenplatz von ^{111}Cd auf $\text{Pd}(111)$ ein $\eta = 0.25(5)$, Granzer [Gra96] findet für den Stufenplatz von ^{111}Cd auf $\text{Ni}(001)$ $\eta = 0.6(2)$, auf $\text{Ni}(001)$ an 0.2 ML aufgedampften Pd $\eta = 0.3(2)$. Das Auftreten eines größeren Asymmetrieparameters kann nahezu ausgeschlossen werden, denn Hunger fand für den substitutionellen Stufenplatz von ^{111}Cd auf $\text{Pd}(111)$ ein $\eta = 0.95(5)$. Experimente, Bromsonden bei einer Temperatur von 300 K in die oberste Monolage von $\text{Ni}(001)$ durch Dazu-

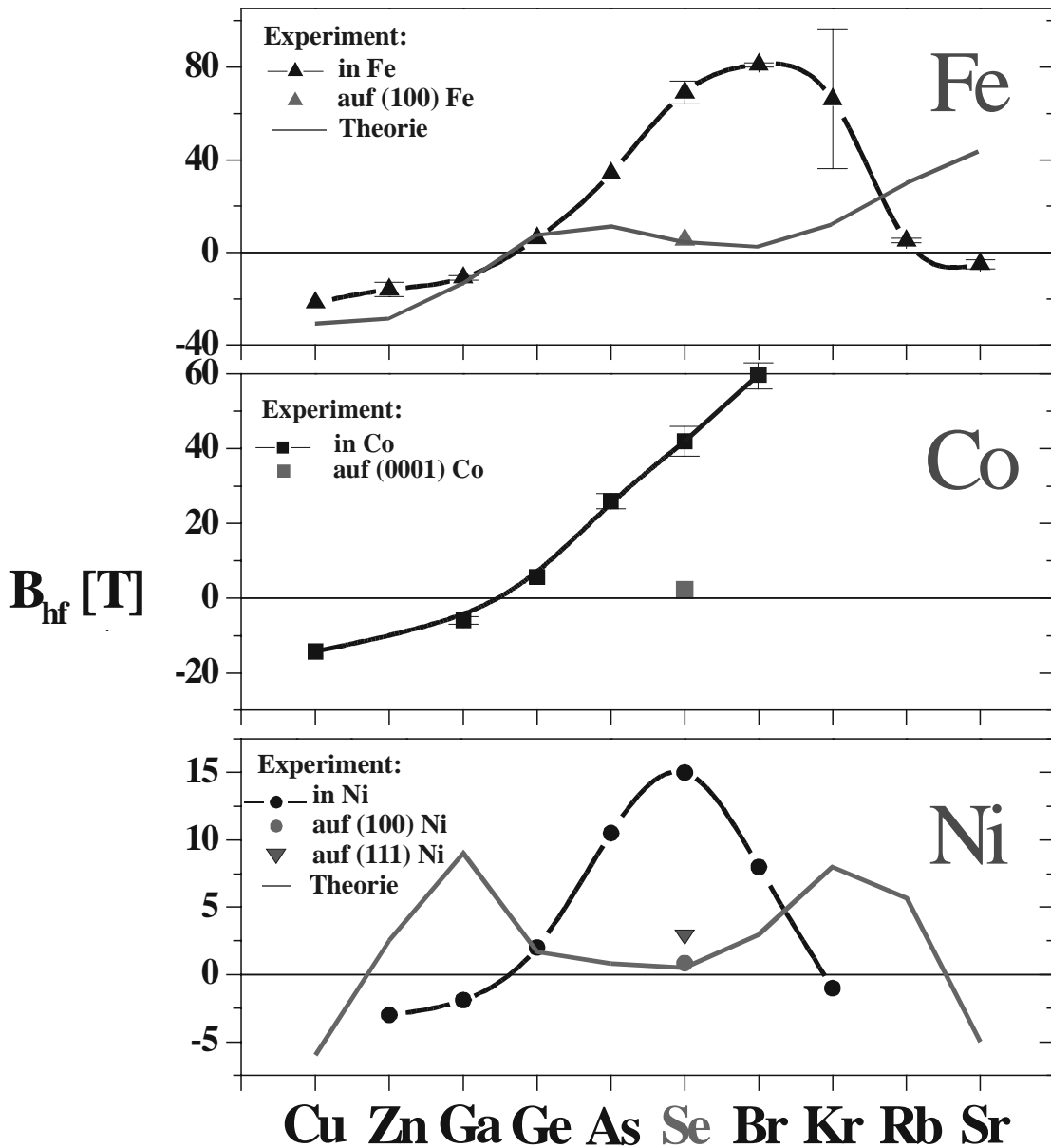
dampfen von Substratatom einzusperren, scheiterten, die Sondenatome nahmen immer den Adatomplatz ein. Damit wäre ein substitutioneller Platz auf Fe(001) bei 300 K unwahrscheinlich. Ein zweites Argument, welches für den Parametersatz bei $\eta = 0.23(2)$ spricht, ist der Winkel des magnetischen Hyperfeinfeldes. Bezogen auf die Probenormale ergibt sich für diese Fraktion ein Winkel des B_{hf} von $(105 \pm 5)^\circ$. Damit läge das Hyperfeinfeld fast parallel zur Spinrichtung des Substrats. Diese Richtung des magnetischen Hyperfeinfeldes wurde auch in anderen Experimenten mit $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ -Sonden an Ni(001)- und Ni(111)-Stufenplätzen beobachtet [Voi90], [Gra96], [Pot01].

Drei wichtige Aussagen kann man anhand der Messung machen:

1. Das magnetische Hyperfeinfeld von Selen als Adatom auf der Fe(001)-Oberfläche ist gegenüber dem Volumenwert von mehr als 60 T auf etwa 6 T reduziert.
2. Das magnetische Hyperfeinfeld von Selen in Kontakt mit der Fe(001)-Oberfläche bei höherer Koordinationszahl als das Adatom (freie Stufe, Kante etc.) ist gegenüber dem B_{hf} des Adatoms höher und beträgt (8 – 10) T.
3. Ein EFG von $9.3(3) \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2}$ ist einer der größten bisher gemessenen elektrischen Feldgradienten für ein Adsorbatatom auf einer metallischen Oberfläche.

Die Interpretation der Meßergebnisse erfolgt im Abschnitt 4.2.5.

Die bisherigen Messungen der Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf den ferromagnetischen Oberflächen von Fe, Co, Ni sind graphisch in der unteren Abbildung 4.15 zusammengefaßt.



Theorie Oberfläche: Mavropoulos et al., PRL **81** 1505 (1998)

Abb. 4.15: Zusammenfassende Darstellung der gemessenen magnetischen Hyperfeinfelder der $4sp$ -Elemente im Volumen der einkristallinen Ferromagneten Eisen, Kobalt und Nickel (schwarze Punkte), der gemessenen magnetischen Hyperfeinfelder für Selen auf den Oberflächen Ni(001) (grauer Punkt), Ni(111) (graues Dreieck nach unten), Co(0001) (graues Viereck) und Fe(001) (graues Dreieck nach oben). Die grauen Linien sind die von Mavropoulos et al. gerechneten Werte der Hyperfeinfelder an der Oberfläche.

4.2.3 $^{79}\text{Rb}/^{79}\text{Kr}$ auf Ni(111)

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die experimentelle Untersuchung der kombinierten Wechselwirkung von Krypton auf einer ferromagnetischen Oberfläche. Dazu wurde ein Ni(111)-Kristall präpariert. Die $^{79}\text{Rb}/^{79}\text{Kr}$ -Sonden wurden auf die Probe aufgedampft, wobei die Temperatur der Probe bei etwa 100 K lag. Anschließend wurde die Probe auf den L^4He -Manipulator übergesetzt, wo sie die Meßtemperatur von 35 K erreichte. Es wurden bei dieser Temperatur insgesamt 9 Spektren in der Standartgeometrie aufgenommen. Alle Spektren wurden addiert und sind als $R(t)$ -Spektrum in Abbildung 4.16 zu sehen.

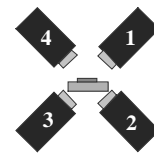
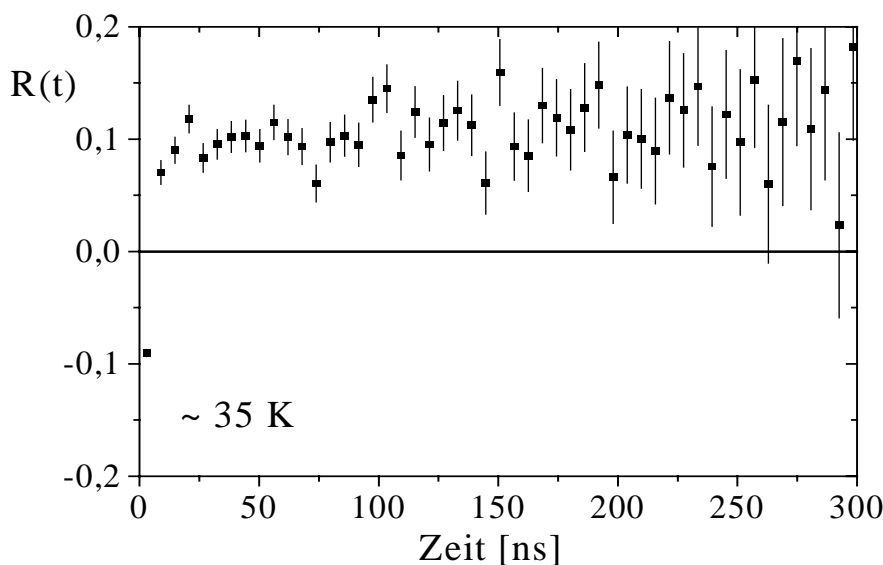


Abb. 4.16: $R(t)$ -Spektrum von $^{79}\text{Rb}/^{79}\text{Kr}$ auf der Ni(111)-Oberfläche. Über den gesamten dargestellten Zeitbereich (300 ns) tritt keinerlei Dämpfung auf und die Anisotropie bleibt erhalten.

Es ist über die hier dargestellten 300 ns ($T_{1/2} = 77$ ns) eine ungedämpfte Anisotropie von etwa 10 % gemessen worden. Der Anisotropieparameter A_{22} von ^{79}Kr beträgt 0.169 [KLL83]. Somit würde man bei ungestörter Winkelkorrelation im Idealfall eine Anisotropie von 17 % messen. Mit Idealfall sei eine punktförmige Probe und ein punktförmiger Detektor gemeint. Damit würde die Fraktion, die in einer ungestörten Umgebung zerfällt, etwa 60 % betragen. Endliche Ausdehnung sowohl von der Probe als auch vom Detektor reduzieren die meßbare Anisotropie. Somit stellt der Probenanteil von 60 % nur die untere Grenze dar.

Der bereits erwähnte hohe Rückstoß, den der Kryptonkern unmittelbar nach dem radioaktiven Zerfall erfährt, könnte die fast vollständige Desorption der Kryptonatome verursachen. Damit befänden sich die Sonden im Vakuum und ihr Winkelkorrelation wäre ungestört. So wäre eine Messung der kombinierten Wechselwirkung auf der reinen Ni(111)-Oberfläche nicht möglich. Ein weiterer Schluß kann aus dem Spektrum gezogen werden.

Jeder ungepaarte Spin erzeugt im Atom innere elektromagnetische Felder. Würde das Krypton im ionischen Zustand desorbieren, käme es zur Wechselwirkung der Kernmomente und dem ungepaarten Spin des p-Elektrons. Die Meßdaten würden dann entgegen dem vorliegenden Fall höchst wahrscheinlich innerhalb weniger Nanosekunden eine sehr starke Dämpfung zeigen und auf der Nulllinie liegen.

Bei einer maximalen Rückstoßenergie von 90 eV, wobei der Impuls des Kryptonatoms senkrecht von der Oberfläche weist, gelangen die Atome nur etwa 4.45 nm weit von der Probenoberfläche. Damit zeigt das Zählratenverhältnis der Detektoren 1 und 4 (von oben messend, siehe Abb. 4.16) zu den unteren beiden Detektoren 2 und 3 keine Abweichung zu anderen Messungen mit den Sonden $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ oder $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$. Das würde man erwarten, wenn die Sonden durch den Rückstoß eine kinetische Energie bekämen, mit der sie innerhalb der Meßzeit bis zum oberen Teil der Glasnase gelangten. Säße das Kryptonatom während des Zerfalls beispielsweise an der Glasnase, wäre die Winkelkorrelation der γ -Abstrahlung wegen der undefinierten Umgebung mit einer breiten Feldgradientenverteilung gestört, und die Anisotropie ginge gegen die Nulllinie.

4.2.4 $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf Ni(111)

Die von Mavropoulos et al. [MSN98] vorausgesagte Erhöhung des magnetischen Hyperfeinfeldes eines Fremdatoms (Krypton) auf der Oberfläche eines ferromagnetischen Kristalls (~ 7 T) im Vergleich zum Wert im Volumen ($-0.7(1)$ T [SBK95]) wäre als experimentelle Bestätigung eine reizvolle Aufgabe gewesen (siehe Abb. 4.15). Wie gezeigt, konnte dies für das Krypton nicht demonstriert werden. Den Valenzzuständen nach sollte das Gallium dem Selen ähnlicher sein (ungefüllte p-Schale) sowohl im Bindungstyp als auch in der Adsorbatgeometrie. Allerdings: Es gibt keine taugliche Ga-PAC-Sonde.

Beim Nickel (siehe Abb. 4.15) wird eine Überhöhung (im Betrag) der magnetischen Hyperfeinfelder (Volumen gegen Oberfläche) bei den Elementen Cu und Zn vorausgesagt. Aber auch hier fehlen geeignete PAC-Sonden. Die Hoffnung auf eine Chance, ein überhöhtes magnetisches Hyperfeinfeld auf einer ferromagnetischen Oberfläche bei sp-Elemente im Rahmen dieser Arbeit zu messen, eröffnete sich durch folgende Überlegung: Die magnetischen Hyperfeinfelder einer großen Zahl von Elementen sind im Volumen von Fe, Co, Ni gemessen, gut verstanden und beschrieben (siehe 1.4 Hyperfeinwechselwirkungen). Der Verlauf der magnetischen Hyperfeinfelder im Nickel ist in den Abb. 1.10 und 4.17 dargestellt. Man erkennt sowohl in der Graphik als auch in der Beschreibung bei Kanamori et al. [KYT81] und Dederichs et al. [DZA85] eine periodische Sequenz von einer Elementperiode zur nächsten

Die in der Abbildung 4.17 dargestellte Idee für das nachfolgend beschriebene Experiment ist in der Bildunterschrift beschrieben. Der interessierende Bereich der sp-Elemente ist durch graue Balken hervorgehoben.

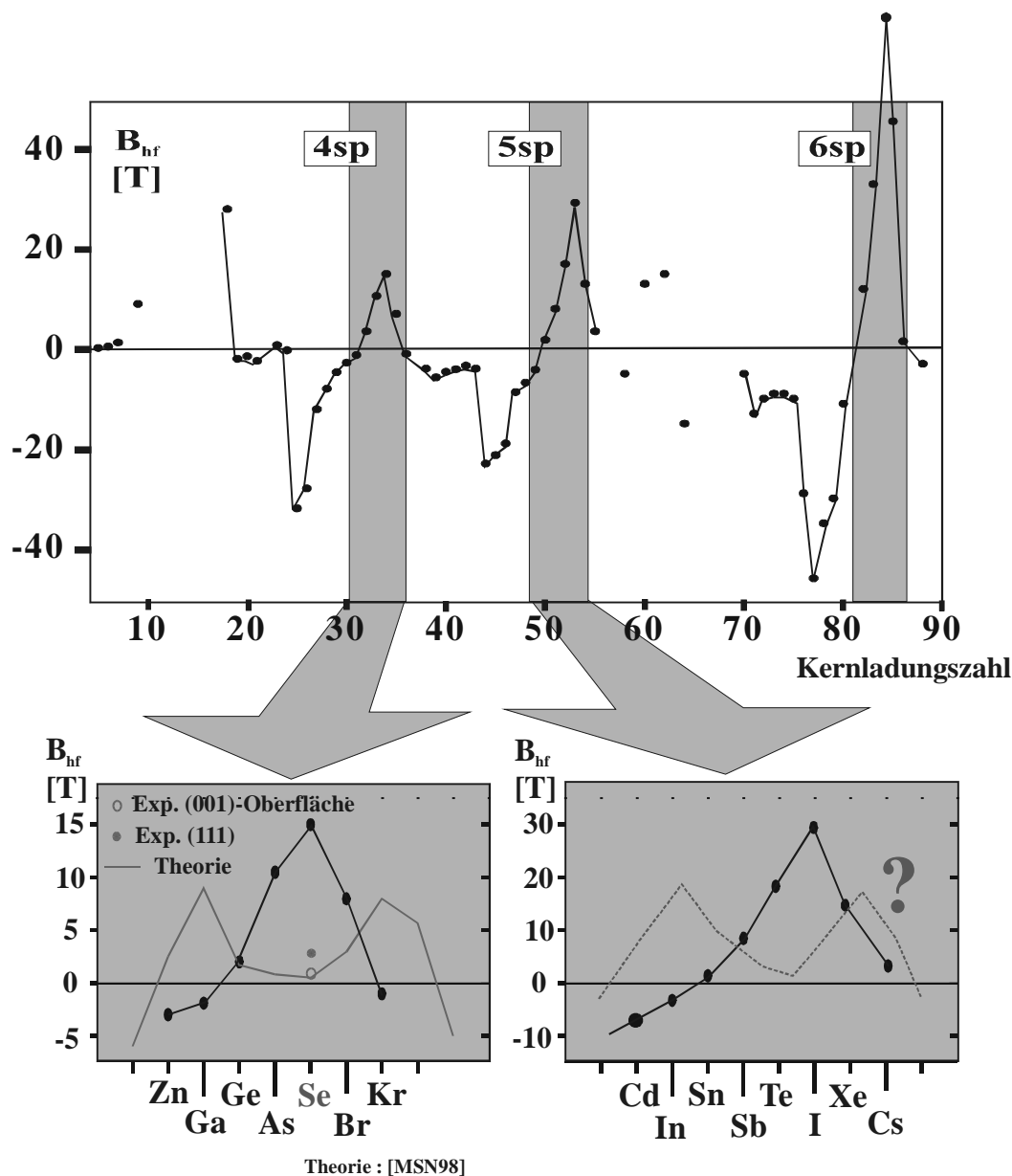


Abb. 4.17: oben: der Verlauf der magnetischen Hyperfeinfelder der chemischen Elemente als Fremdatom im Nickel dargestellt über die Kernladungszahl. Grau hervorgehoben ist der Bereich der *sp*-Elemente. Der höckerartige Verlauf in diesem Bereich entsteht durch sukzessives Auffüllen austauschungsgehaltener antibindender *ns*-Zustände, die in der Nähe von E_F liegen [Kan81]. unten links: Darstellung (graue Kurve) des berechneten Verlaufs der magnetischen Hyperfeinfelder der *4sp*-Elemente. Für Se bestätigten sich Rechnung und Experiment. unten rechts: Vermutung für den tendenziellen Verlauf der Hyperfeinfelder der *5sp*-Reihe, da 1. sie isoelektrisch zu den *4sp*-Atomen sind (ähnliche Bindung, Adsorptionsgeometrie,...), und 2. für das Verhalten der *sp*-Elemente im Volumen aufgrund ihres Schalenbaus qualitativ eine einheitliche Begründung existiert, könnte die Periodizität des Verhaltens auch auf der Oberfläche vorhanden sein (graue gestrichelte Linie). Die Schlußfolgerung wäre: im Bereich von Cd, In, Sn könnte es positive magnetische Hyperfeinfelder geben. Der große Vorteil: Es gibt die PAC-Sonden $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ und $^{117}\text{Cd}/^{117}\text{In}$.

Der (erst nach dem Kryptonexperiment erfolgte) Umbau des Probenkopfes am heliumgekühlten Probenmanipulator ermöglicht von nun an das Aufdampfen radioaktiver Sonden auf die präparierte Probe bei 36 K. Damit ist ein Diffundieren der Sonden weitgehend unterbunden. Hunger [Hun89] konnte für Pd(111) zeigen, daß ab etwa 120 K keine Adatomplätze mehr eingenommen werden, alle Sonden bewegen sich zu Plätzen höherer Koordination (Stufen, Ecken etc.). Mit dem Aufdampfen von $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf den auf 36 K gekühlten Ni(111)-Kristall konnte somit der freie Terrassenplatz präpariert werden. Das PAC-Spektrum sowie die Fouriertransformation sind in der untenstehenden Abbildung 4.18 dargestellt.

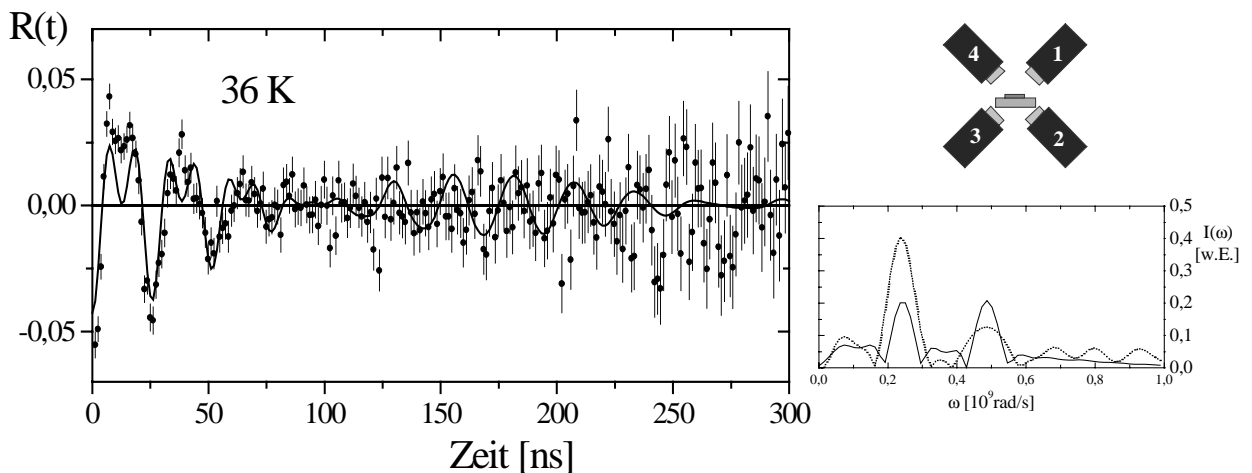


Abb. 4.18: $R(t)$ -Spektrum sowie Fouriertransformierte der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf der Ni(111)-Oberfläche bei einer Überdampf- und Meßtemperatur von etwa 36 K. Die Detektorgeometrie ist in der oberen rechten Darstellung abgebildet.

Die Auswertung des Spektrums ergibt einen EFG von $1.0(1) \cdot 10^{17} \text{Vcm}^{-2}$ und ein magnetisches Hyperfeinfeld von 16.0(3) T. Dies ist der erste experimentelle Befund eines (weitaus) höheren magnetischen Hyperfeinfeld eines chemischen Elements auf einer ferromagnetischen Oberfläche im Vergleich zu seinem entsprechenden Wert im Volumen ($-6.69(3)$ T [LKJ76]). Es sei hier wiederholt zu bemerken, daß aus dem Spektrum nur der Absolutbetrag gewonnen werden kann. Für den Vorzeichenwechsel sprechen drei Argumente:

1. Rechnungen von Lindgren zum B_{hf} von Cd auf der Ni(001)-Oberfläche sagen einen Vorzeichenwechsel sowie eine Überhöhung des Feldwertes voraus.
2. Systematische Untersuchungen von Potzger et al. [Pot01] zum B_{hf} der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ in Abhängigkeit von der Koordinationszahl der Sondenposition zeigen einen Trend zu zunehmend positiven Feldern bei abnehmender Koordinationszahl. Dort findet sich eine ausführliche Diskussion zu dem Verhalten.
3. PAC- und Mößbaueruntersuchungen zum magnetischen Hyperfeinfeld von Cd ($^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$) und Sn ($^{119}\text{Sb}/^{119}\text{Sn}$) (5sp-Elementen) in Fe, Co, Ni zeigen einen Trend

zunehmender Feldwerte, wenn sie als Leerstellenkomplexe auftreten [WHN81], [Wey89].

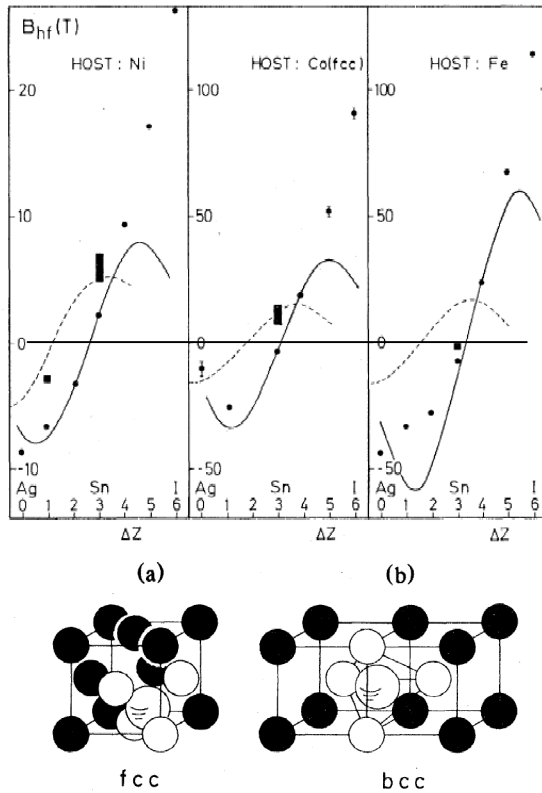


FIG. 4. Tetrahedral vacancy configurations. (a) Around an impurity at $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ in fcc nickel or cobalt. (b) Around an impurity at $(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ in bcc iron.

In fcc-Co konnte sogar ein Vorzeichenwechsel vom B_{hf} festgestellt werden (Volumen: $\text{Sn} = -1.89 \text{ T} \rightarrow \text{Sn-V}_4^4$: $\text{Sn} = +[11 \pm 4] \text{ T}$). Faßt man jede Leerstelle als Nicht-Wirtsatom auf, läßt sich das Anbinden von 4 Leerstellen (siehe Abbildung 4.19 unten) mit einer effektiven Gitterausdehnung bzw. Reduzierung der Koordinationszahl vergleichen.

Abb. 4.19: links oben: B_{hf} der 5sp-Elemente in Fe, Co, Ni über die Kernladungsdifferenz ΔZ ; Kreise: substitutionelle Fremdatome im Volumen, Rechtecke: Werte für B_{hf} , die mit Fehlstellen in der Nachbarschaft der Fremdatome assoziiert werden, durchgezogene Linie: berechnete Abhängigkeit B_{hf} von ΔZ für substitutionelle Fremdatome, gestrichelt: berechnete Abhängigkeit B_{hf} von ΔZ mit Leerstelle in nächster Nachbarschaft.

links unten: assoziierte Leerstellenkomplexe für Fremdatome in Fe, Co und Ni. (aus [WHN81])

⁴ Sn-V₄: substitutionelles Sn in (fcc)Co mit vier Leerstellen in der Nachbarschaft

4.2.5 Interpretation

Im folgenden Abschnitt werden die experimentell ermittelten magnetischen Hyperfeinfelder der Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Fe(001), Co(0001), Ni(001), Ni(111) und der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf Ni(111) mit Rechnungen von Mavropoulos et al. [MSN98] verglichen. Durch Symmetrierniedrigung an der Oberfläche im Vergleich zur kubischen Umgebung im Volumen der Wirte erfährt die s-Zustandsdichte des Sondenatoms in der Nähe der Fermikante eine Aufspaltung. Es wird gezeigt, daß allein die Symmetrierniedrigung herangezogen werden kann, um ein konsistentes Bild zur Erklärung der magnetischen Hyperfeinfelder zu geben. Im Abschnitt 4.2.5.2 werden die magnetischen Hyperfeinfelder der sp-Elemente in Relation zu den magnetischen Wirtsmomenten gesetzt.

4.2.5.1 Magnetische Hyperfeinfelder der sp-Elemente auf den ferromagnetischen Oberflächen

Die experimentell gefundenen magnetischen Hyperfeinfelder der 4sp-Elemente im Volumen [Rao85] der ferromagnetischen Wirte werden durch Rechnungen von Kanamori et al. [KYT81], Dederichs et al. [DZA85] und Mavropoulos et al. [MSN98] gut wiedergegeben (siehe Abb. 1.10 und 4.20).

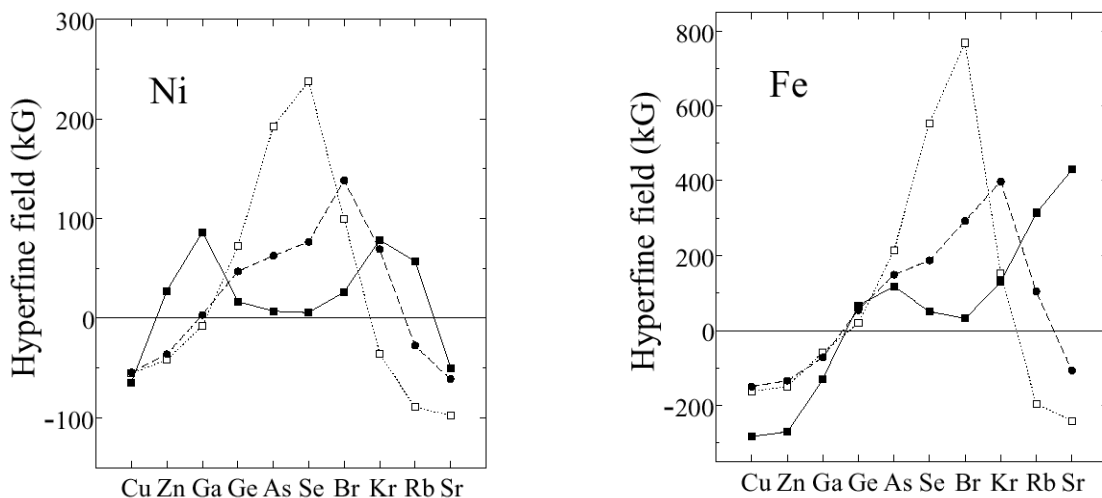


Abb. 4.20: links: Die berechneten magnetischen Hyperfeinfelder der 4sp-Elemente: im Nickelvolumen (offene Quadrate, gepunktete Linie), in der ersten Monolage Nickel ((001)-orientiert, Kreise, gestrichelte Linie) und als Adatom auf Ni(001) (geschlossene Quadrate, durchgezogene Linie, rechts: Die berechneten magnetischen Hyperfeinfelder der 4sp-Elemente: im Eisenvolumen (offene Quadrate, gepunktete Linie), in der ersten Monolage Eisen ((001)-orientiert, Kreise, gestrichelte Linie) und als Adatom auf Fe(001) (geschlossene Quadrate, durchgezogene Linie) (aus [MSN98])

Im Volumen des fcc- bzw. bcc-Kristalls befindet sich das substitutionelle Fremdatom in einer Umgebung, die durch die O_h -Symmetriegruppe beschrieben wird. Die hohe Symmetrie ver-

mag zwar die 5-fach entarteten d-Zustände in ein 2-fach entartetes Niveau mit e_g -Symmetrie und ein 3-fach entartetes mit t_{2g} -Symmetrie aufzuspalten, die p-Zustände behalten jedoch ihre 3-fache Entartung, der s-Zustand bleibt unverändert. Somit gibt es keine ausgezeichnete Richtung für das sp-Fremdatom, in der das Bindungsverhalten mit den d-Zuständen des ferromagnetischen Wirts ein anderes wäre. In Folge entstehen für die s-Elektronen bindende und antibindende s-Zustände mit einer energetischen Aufspaltung von etwa 3 - 4 eV; Die durch den Wirt transferierte Austauschaufspaltung beträgt etwa 1 eV (Abbildung 4.21 rechts).

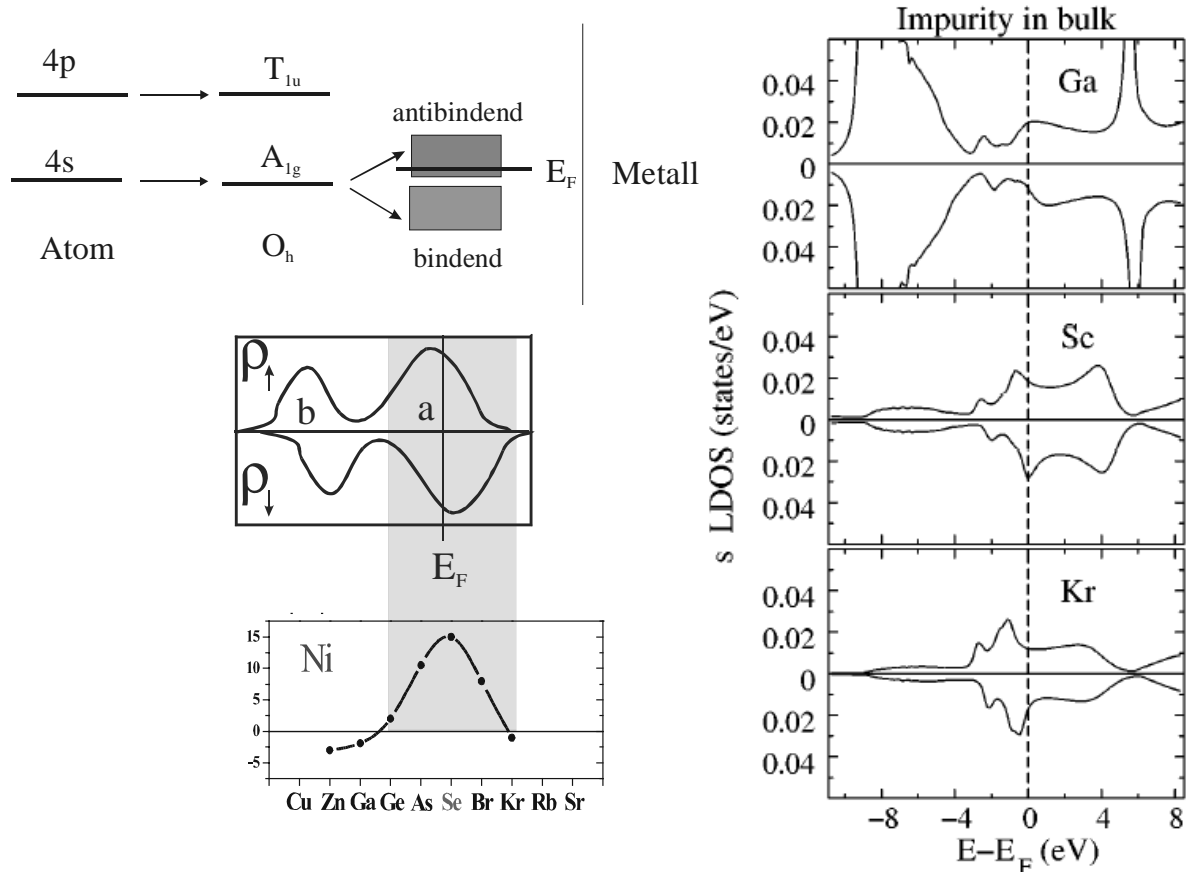


Abb. 4.21: rechts: Die in lokaler Dichtenäherung berechneten Zustandsdichten für die s-Elektronen der Elemente Ga, Se, Kr im Volumen von Nickel (aus [MSN98]). links: schematische Erklärung für den Verlauf des magnetischen Hyperfeinfeldes: links oben: s-Elektronen der sp-Elemente bilden bei der Hybridisierung mit Ni-d-Zuständen austauschtaufgespaltene bindende und antibindene Zustände aus, links unten: bindende s-Zustände (b) sind bereits gefüllt, antibindende (a) werden sukzessiv gefüllt. Für Se ergibt sich ein B_{hf} von 15 T [MP188].

Die von Mavropoulos et al. [MSN98] durchgeführten ab-initio-LSDA⁵-Rechnungen zu den magnetischen Hyperfeinfeldern der 4sp-Elemente auf Ni(001) und Fe(001) konnten das von Granzer et al. [GBH96] experimentell gefundene reduzierte magnetische Hyperfeinfeld von

⁵ Local Spin Density Approximation

Selen mit 1 T auf Ni(001) und das hier bestimmte Hyperfeinfeld von Selen auf Fe(001) mit 6 T bestätigen. Die Erklärung für den in Abbildung 4.20 dargestellten veränderten Verlauf der Hyperfeinfelder findet sich, wenn man sich die veränderte s-Zustandsdichte des Adatoms betrachtet. Befindet sich das zu betrachtende sp-Atom auf der (001)- bzw. (111)-Oberfläche, wird seine Koordinationszahl und seine Symmetrie von O_h im Volumen auf die C_{4v} - bzw. C_{3v} -Symmetrie reduziert. Durch die reduzierte Koordinationszahl an der Oberfläche hybridisieren die Adatom-sp-Zustände weniger stark mit den Substrat-d-Zuständen als im Volumen. Das führt zu einer schwächeren Aufspaltung von bindenden und antibindenden s-Zuständen des Fremdatoms als im Volumen. Symmetriereduzierung geht immer einher mit der Herabsetzung der Entartung, was die Zustandsdichte reicher in der Struktur macht. Die dreifach entarteten p-Zustände spalten auf in einen parallelen p_{\parallel} ($= p_x, p_y$) und einen senkrechten Anteil p_{\perp} ($= p_z$), wobei der p_z -Zustand in das Substrat zeigt. Da in der C_{3v} - und C_{4v} -Symmetrie s-Zustände und der p_{\perp} ($= p_z$) derselben irreduziblen Repräsentation angehören (siehe Abbildung 4.23), kommt es zu einer s- p_z -Hybridisierung. Es ergeben sich zwei Hybridzustände: $|s\rangle \pm |p_z\rangle$: $|s\rangle + |p_z\rangle$ liegt mit seinem Schwerpunkt im Vakuum und hybridisiert mit den d-Zuständen des Ferromagneten weniger als das $|s\rangle - |p_z\rangle$, welcher in das Substrat hineinragt (siehe Abbildung 4.22).

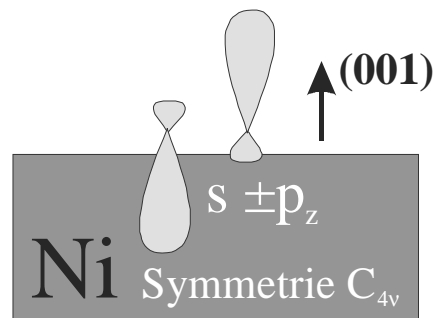


Abb. 4.22: Schematische Darstellung beider sp_z -Hybridorbitale des Selen auf der Nickeloberfläche.

Mavropoulos et al. machen die unterschiedlich starke Hybridisierung der beiden Orbitale mit den d-Zuständen verantwortlich für das Entstehen von zwei bindenden s-Zuständen unterhalb E_F und zwei antibindenden s-Zuständen an der Fermikante.

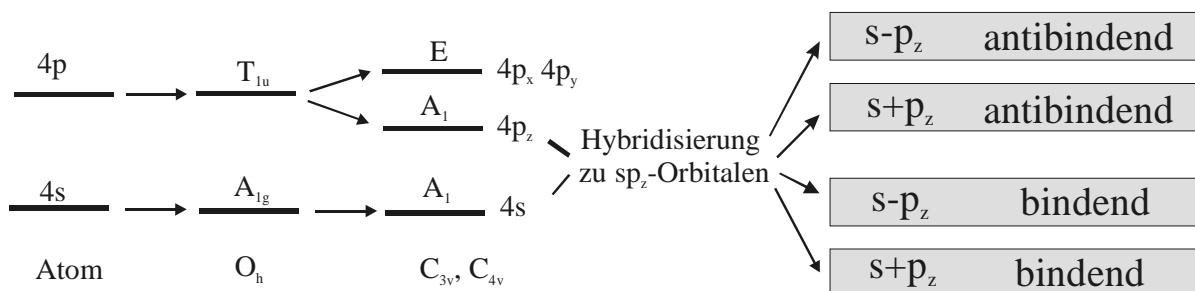


Abb. 4.23: Hybridisierung von $4s$ und $4p_z$ -Orbital durch Symmetrierniedrigung von O_h - zu C_{3v} - bzw. C_{4v} -Symmetrie

Die berechneten s -Zustandsdichten der $4sp$ -Elemente Ga, Se, Kr auf der Ni(001)-Oberfläche in der Nähe der Fermikante sind in Abbildung 4.24 rechts dargestellt. Zwischen den beiden antibindenden Peaks ist die s -LDOS reduziert. Man kann deutlich erkennen, daß die Fermikante des Selen genau zwischen beiden Maxima der antibindenden s -Zustandsdichte liegt (siehe Abbildung 4.24 rechts). Auf der linken Seite der Abbildung 4.24 ist schematisch der Bereich der s -Zustandsdichte dargestellt, der von Zn bis Rb sukzessiv gefüllt wird.

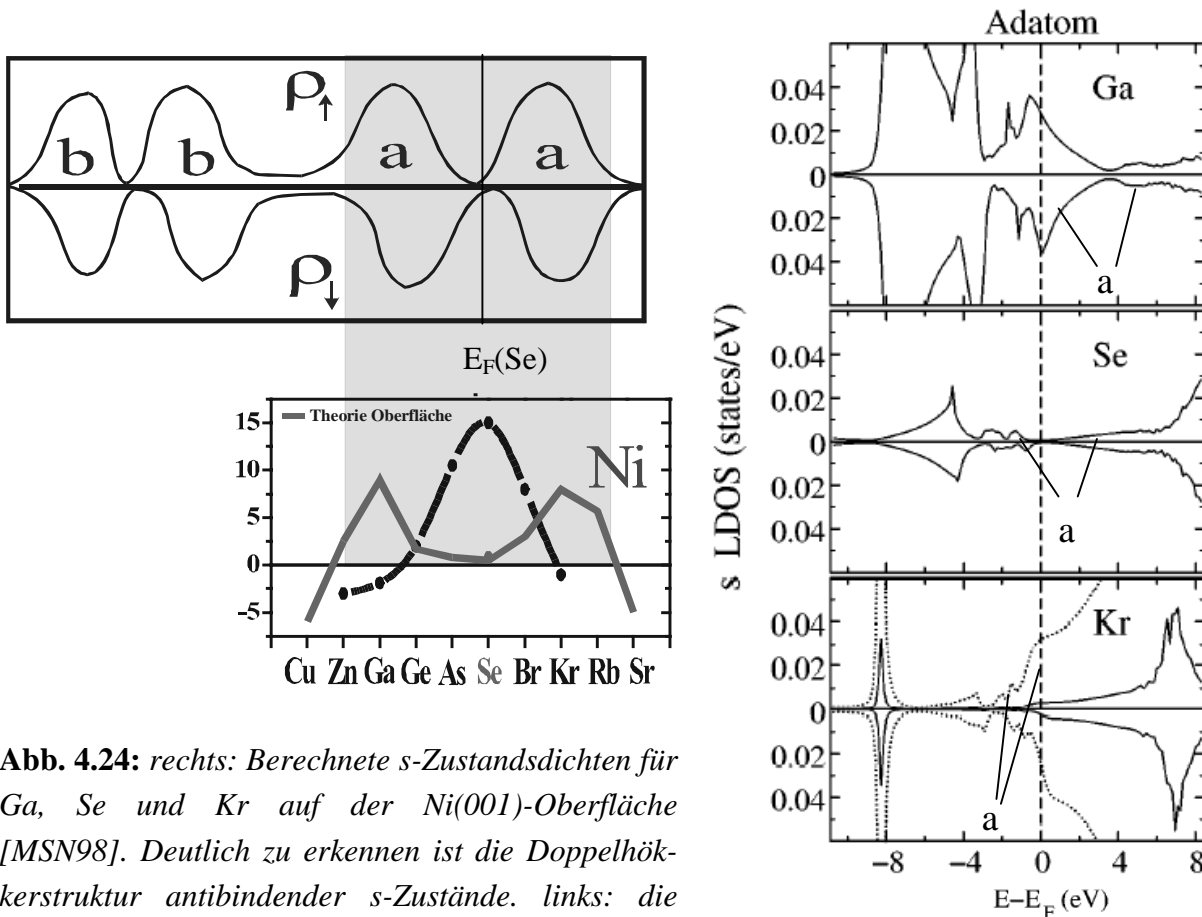


Abb. 4.24: rechts: Berechnete s -Zustandsdichten für Ga, Se und Kr auf der Ni(001)-Oberfläche [MSN98]. Deutlich zu erkennen ist die Doppelhückerstruktur antibindender s -Zustände. links: die schematische Darstellung beider antibindenden Maxima und die resultierenden magnetischen Hyperfeinfelder an der Oberfläche (dicke graue Linie, nach [MSN98]).

Geht man von davon aus, daß auch die $5sp$ -Elemente bei gleicher Symmetriebrechung an der Oberfläche unterschiedlich stark mit dem Substrat überlappende ($|s\rangle \pm |p_z\rangle$)-Hybridorbitale ausbilden, kann man das magnetische Hyperfeinfeld von 16 T für Cd (isoelektrisch zum Zn) auf Ni(111) im Vergleich zu -7 T im Volumen von Nickel verstehen.

Der Verlauf der Hyperfeinfelder der $4sp$ -Elemente in der ersten Monolage von Ni(001) und Fe(001) kann ebenfalls im Bild der Symmetrie der Sondenumgebung erklärt werden. In Abbildung 4.20 ist gezeigt, daß das magnetische Hyperfeinfeld von Selen in der ersten Monolage von Ni(001) und Fe(001) zwischen dem Volumen- und dem Oberflächenwert liegt. Ursache hierfür könnte der gleiche Mechanismus sein, der das Hyperfeinfeld des freien Adatoms erklärt. Auch in der ersten Monolage befindet sich das $4sp$ -Atom in der C_{4v} -Symmetrie. Da es

sich aber dichter am Substrat befindet, ist der Unterschied in der Überlappung beider sp_z -Orbitale mit den d-Bändern des Substrats nicht so groß, wie auf der Oberfläche. Somit wären sich beide antibindenden Peaks energetisch näher und die Zustandsdichte zwischen ihnen würde nicht verschwinden. Es gäbe keinen Bereich stark reduzierter Hyperfeinfelder. Diese Situation ist in Abbildung 4.25 schematisch dargestellt.

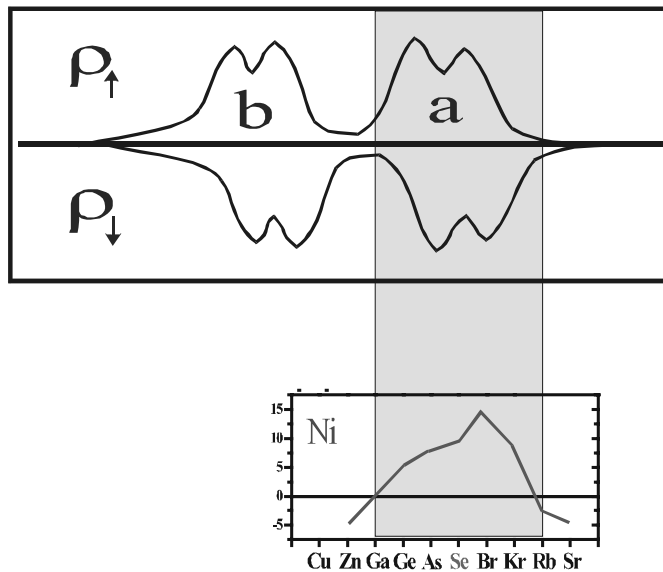


Abb. 4.25: Mögliche Erklärung für den Verlauf des magnetischen Hyperfeinfeldes der 4sp-Elemente in der ersten Monolage von Nickel. oben: Die nicht vollständig energetisch separierten antibindenden Zustände (a) reduzieren das magnetische Hyperfeinfeld (unten; nach [MSN98]) bei den meisten Elementen im Vergleich zu ihren Volumenwerten. Es findet sich jedoch kein Bereich verschwindender Hyperfeinfelder wie beim Selen auf der Oberflächen von Fe, Co, Ni.

Im Bild der reduzierten Symmetrie soll jetzt das magnetische Hyperfeinfeld von Selen am Stufenplatz auf der Fe(001)-Oberfläche [(8-10) T] erklärt werden. An der Stufe gibt es nur die Spiegelebene senkrecht zur Oberfläche und senkrecht zur Stufe. Damit werden nicht nur das s-Orbital und das p_z -Orbital bei Spiegelung identisch auf sich selbst abgebildet sondern auch das zur Stufe zeigende p_x -Orbital. Eine ähnliche Argumentation wie im Fall der C_{4v} -Symmetrie soll benutzt werden, um die s-Zustandsdichte zu beschreiben. Jetzt kommt es sowohl zur Ausbildung von $(|s\rangle \pm |p_z\rangle)$ - als auch von $(|s\rangle \pm |p_x\rangle)$ -Orbitalen. Beide tragen zur Bildung zweier bindender und zweier antibindender s-Zustände bei. Nimmt man an, daß beide ins Substrat zeigenden antibindenden Zustände und beide ins Vakuum zeigenden Zustände jeweils energetisch nicht weit voneinander entfernt liegen, kommt es effektiv zur Verbreiterung der in Abbildung 4.24 dargestellten Zustandsdichten für das Adatom. Damit erhöht sich die Zahl der Zustände in der Lücke zwischen beiden Peaks und durch die Austauschspaltung ist das magnetische Hyperfeinfeld an der Stufe gegenüber dem des Adatoms erhöht. In der Abbildung 4.26 ist das Entstehen der Zustände aus Symmetriebetrachtung erklärt.

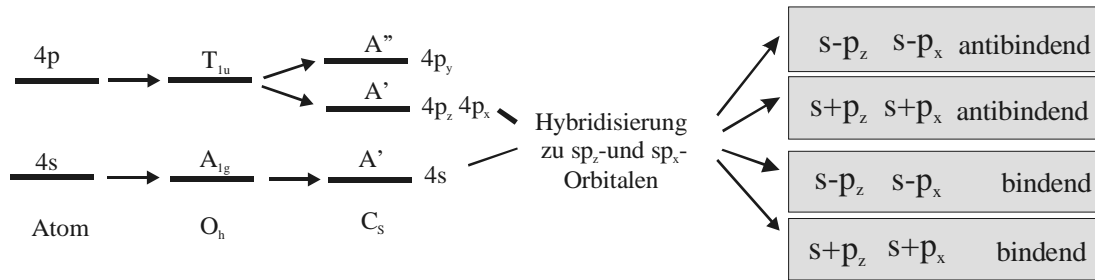


Abb. 4.26: Ausbildung verbreiteter bindender und antibindender Zustände im Vergleich zur Oberfläche durch zusätzlich Überlagerung der $|s\rangle \pm |p_x\rangle$ -Orbitale.

In der Abbildung 4.27 ist schematisch der Verlauf⁶ der s-Zustandsdichte sowie ein möglicher Verlauf⁶ des magnetischen Hyperfeinfeldes an der Stufe von Fe(001) dargestellt.

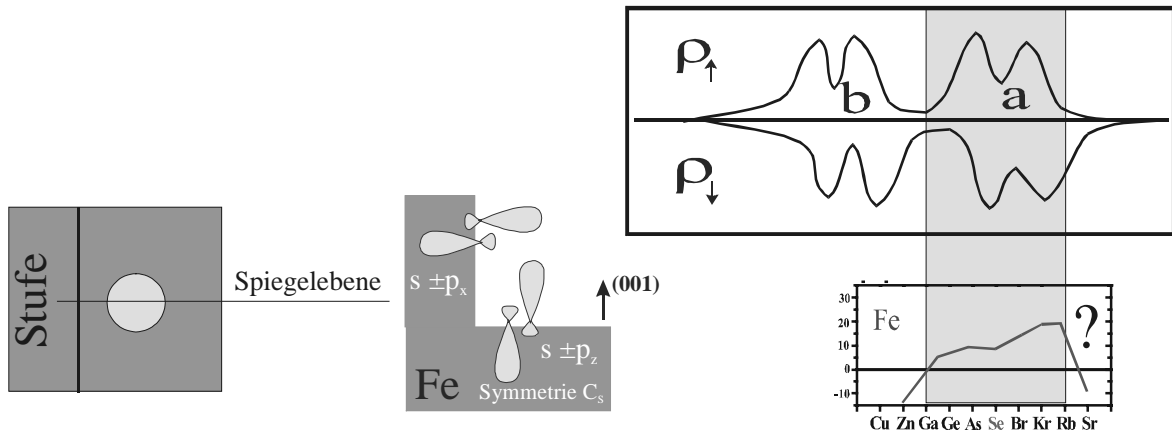


Abb. 4.27: links: Darstellung der Symmetrie eines Adsorbatatoms an einer Stufe. Gleiche irreduzible Darstellungen der s-, pz- und px-Orbitale erlauben die Hybridisierung und Anbindung ans Substrat. rechts: Liegen $|s\rangle \pm |p_x\rangle$ - und $|s\rangle \pm |p_z\rangle$ -Orbitale energetisch dicht beieinander, kommt es effektiv zur Verbreiterung der Oberflächenzustandsdichte. Damit wäre das magnetische Hyperfeinfeld für Selen an der Stufe höher als auf der freien Terrasse (die graphische Darstellung für den Verlauf der Hyperfeinfelder stellt lediglich eine Vermutung dar, daher ist der Verlauf mit einem Fragezeichen versehen).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Änderung der Koordination der 4sp-Elemente im ferromagnetischen Wirt die Symmetrie der eigenen Valenzelektronenzustände ändert. In den verschiedenen Symmetrien finden Wechselwirkungen mit den d-Elektronen des Wirts über Hybridisierung mit eigenen p-Zuständen statt. Das Resultat ist ein Einschnüren der s-Zustandsdichte der 4sp-Elemente. Das Minimum in der s-Zustandsdichte liegt an der Fermi-

⁶ Die Zustandsdichten und magnetischen Hyperfeinfelder der sp-Elemente an Stufen ferromagnetischer Substrate sind bisher nicht gerechnet worden. Aus reiner Symmetrieargumentation könnte sich ein Verlauf zeigen, der zwischen dem der Adatome und dem der substitutionellen Terrassen liegt.

kante von Selen. Damit kann das sinkendes magnetisches Hyperfeinfeld von Selen in Kontakt mit Eisen und Nickel bei abnehmender Koordinationszahl erklärt werden.

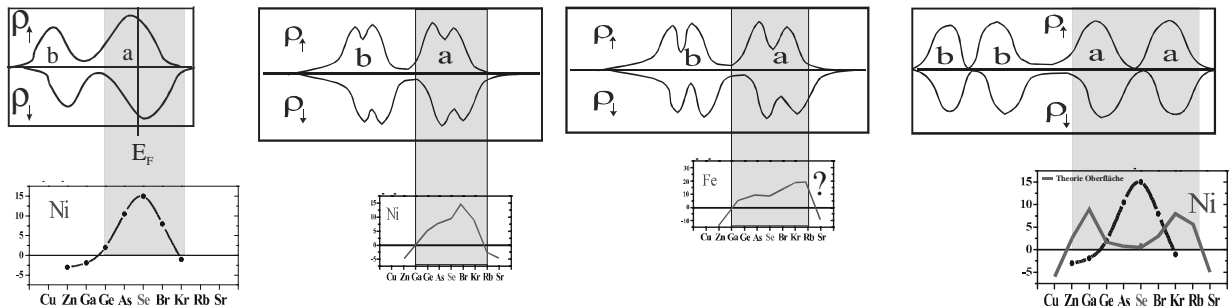


Abb. 4.28: Mit sinkender Koordinationszahl (*Volumen* > *substitutionelle Terrasse* > *Stufe* > *Adatom*) verringert sich systematisch das magnetische Hyperfeinfeld von Selen durch ein Einschnüren der *s*-Zustandsdichte an der Fermikante von Selen.

Hypothese

Nach vollzogener Betrachtung zur Ursache der magnetischen Hyperfeinfelder des Selen im Kontakt mit ferromagnetischen Einkristallen, bleibt eine Vermutung offen, wie der Atomkern des Se-Atoms im Kontakt mit einem ferromagnetischen Einkristall dennoch ein höheres Hyperfeinfeld verspüren könnte, als das gemessene Hyperfeinfeld im Volumen.

Es wurde gezeigt, daß die *s*-Zustandsdichte an der Fermikante von Selen bei Symmetrieänderung eine Einschnürung erfährt und das Hyperfeinfeld somit immer reduziert wird. Für eine Erhöhung des Hyperfeinfeldes wäre es wichtig, die Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante zu erhöhen, bzw. bei gleicher Zustandsdichte wie im Volumen, die Austauschspaltung der *s*-Zustände zu erhöhen. Die Zustandsdichte der *s*-Elektronen des Selen sollte sich erhöhen, wenn der Gitterabstand zu den nächsten Nachbarn wächst. Die unmittelbare Folge eines größeren Gitterabstandes wäre ein reduzierter Überlapp mit den angrenzenden Bandelekttronen des Wirts, der Grad der Hybridisierung nimmt ab, und die *s*-Zustände des Selen würden energetisch schärfer. Da Ladungsneutralität bewahrt werden muß, erhöht sich somit die Zustandsdichte. Dieser Mechanismus führt im Fall der Ferromagneten zur Erhöhung der Momente der *d*-Elektronen, bewegt man sich vom Volumen zur Oberfläche. Die Frage lautet: Wie kann man das Gitter aufweiten, ohne die Symmetrie der *s*-Zustände zu ändern? Eine denkbare Lösung wäre die Anlagerung eines kubischen Ensembles von Gitterfehlstellen. Effektiv ist damit der Abstand zum nächsten Nachbarn vergrößert und die Umgebungssymmetrie des Selen-Atoms unverändert. Bedenkt man, das die *s*-Elektronen durch die *d*-Elektronen austauschtaufgespalten sind, ergibt sich ein magnetisches Hyperfeinfeld, welches größer sein könnte als im reinen Volumen. Diese Überlegung ist graphisch in Abbildung 4.29 dargestellt.

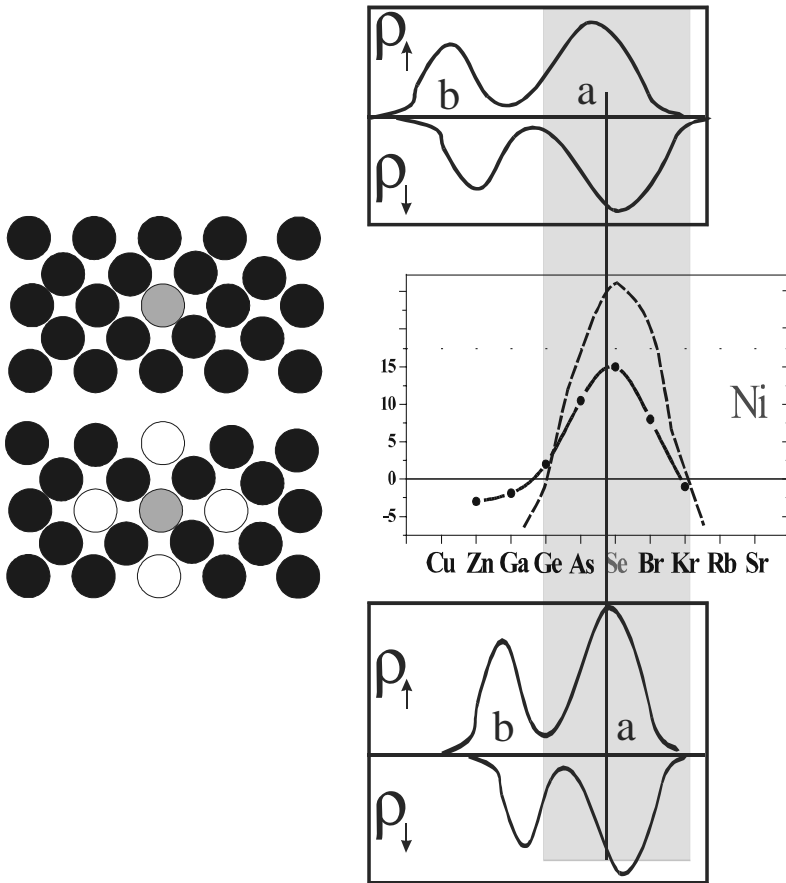


Abb. 4.29: links oben: ein Selenatom (grau) in ungestörter kubischer Umgebung (bcc), links unten: Se im bcc-Kristall mit kubischer Fehlstellenumgebung (weiß); rechts oben: Zustandsdichte der 4sp-Elemente (schematisch) im Volumen Nickel und das Hyperfeinfeld der Elemente im Nickel (durchgezogene Linie), rechts unten: Verschmälerung der Zustandsdichte der sp-Elemente als mögliche Folge der kubischen Fehlstellenanordnung. Die Symmetrie der Selenumgebung bliebe erhalten und das Hyperfeinfeld wäre möglicherweise erhöht (gestrichelte Linie).

Eine oft geführte Diskussion beinhaltet den Zusammenhang zwischen magnetischen Momenten und magnetischen Hyperfeinfeldern [Ste73], [BAZ87], [MSNa98].

4.2.5.2 Magnetisches Moment und Hyperfeinfeld

4.2.5.2.1 Übergangsmetalle

Im Gegensatz zu den nichtmagnetischen sp-Elementen weisen Übergangsmetalle als Fremdatom in einem ferromagnetischen Wirt Polarisation der s-Rumpfungszustände auf. Das ist die direkte Folge der Austauschwechselwirkung der s-Rumpfelektronen mit den eigenen polarisierten d-Elektronen. Die Rumpf-s-Polarisierung ist allgemein dem lokalen Moment der d-Elektronen des Fremdatoms entgegengesetzt [BAZ87] und skaliert mit ihm. Mavropoulos et al. [MSNa98] berechneten ein Verhältnis von Rumpf-Hyperfeinfeld zu Fremdatommoment von $-10T/\mu_B$ für die Reihe der 3d-Elemente sowohl im Volumen von Nickel als auch an der (001)-Oberfläche. Dabei sind an der Oberfläche sowohl magnetische Rumpf-Hyperfeinfelder als auch magnetische Momente höher als in der Terrasse und die wiederum höher als im Volumen von Nickel. Das läßt sich im Bild verringerter Koordinationszahl und damit schwächeren Hybridisierung mit den Wirtszuständen erklären. Im Gegensatz zur oben geführten Diskussion der s-Valenzzustände des Selen verändert sich mit der Koordinationszahl nicht die Symmetrie der s-Rumpfungszustände und damit die s-Zustandsdichte sondern das von der Koordinationszahl abhängige Moment eigener d-Elektronen und damit die Austauschaufspaltung der s-Rumpfelektronen. Blügel [BAZ87] konnte in ab-initio-Rechnungen zeigen, daß in der Reihe der Übergangsmetalle der Beitrag der Valenzelektronen zum Hyperfeinfeld proportional zum mittleren magnetischen Moment der s-Elektronen ist.

$$B_{hf,Valenz}^{Kontakt} = \frac{8\pi}{3} \mu_B \int_0^{E_F} [n_{\uparrow}^{Valenz}(0, E) - n_{\downarrow}^{Valenz}(0, E)] dE \quad \propto \quad M_S = \int_0^{E_F} [n_{\uparrow}^s(E) - n_{\downarrow}^s(E)] dE \quad 4-1$$

Das wird als Konsequenz der Tatsache angesehen, daß die 4s-Wellenfunktion der 3d-Übergangsmetalle fast bei allen Elementen nahezu gleich aussieht. Das Valenzhyperfeinfeld der Übergangsmetalle setzt sich dabei zusammen aus einem Anteil der durch Hybridisierung von Valenz-s-Elektronen mit benachbarten d-Elektronen des Wirts entsteht (transferiertes Hyperfeinfeld) und einem Anteil, der durch Austauschwechselwirkung der Valenz-s-Elektronen mit den eigenen d-Elektronen hervorgerufen wird (lokales Valenzhyperfeinfeld) [BAZ87]. Für den ersten Teil erwartet man eine Proportionalität zum magnetischen Moment der ferromagnetischen Nachbaratome. Er gibt insgesamt einen negativen Beitrag. Der zweite Beitrag, das lokale Valenzhyperfeinfeld ist ähnlich wie das Rumpfhyperfeinfeld proportional zum magnetischen Moment eigener d-Elektronen aber mit positivem Proportionalitätsfaktor. Es dominiert den Verlauf des Gesamtvalenzhyperfeinfeldes, aufgetragen über die Elemente, und daher zeigen sowohl Rumpf- als auch Valenzbeitrag das gleiche Verhalten wie die magnetischen Momente eigener d-Elektronen. Sie steigen mit abnehmender Koordinationszahl.

4.2.5.2.2 sp-Elemente

Bei den nichtmagnetischen 4sp-Elementen spielt die Rumpfpolarisation keine Rolle, da die eigene 3d-Schale abgeschlossen ist und kein eigenes Moment aufweist. Der wesentliche Anteil zum Fermikontaktterm wird durch die Valenz-4s-Elektronen beigetragen, die durch die Hybridisierung mit den Wirts-d-Elektronen polarisiert werden. Mavropoulos et al. zeigten, daß sich die 4s-Wellenfunktion der sp-Elemente zwar in ihrer Form stark ändert (siehe Abb. 4.31), es aber dennoch einen systematischen Zusammenhang zwischen dem magnetischen Hyperfeinfeld und dem magnetischen Moment der Valenz-s-Elektronen der sp-Elemente in Nickel gibt. Für die 3d-Übergangsmetalle und die 4sp-Elemente Zn und Ga finden sie einen Skalierungsfaktor von $700 \text{ T}/\mu_B$, während sie für die Elemente Ga bis Rb einen Faktor von $2200 \text{ T}/\mu_B$ berechneten (siehe Abb. 4.30).

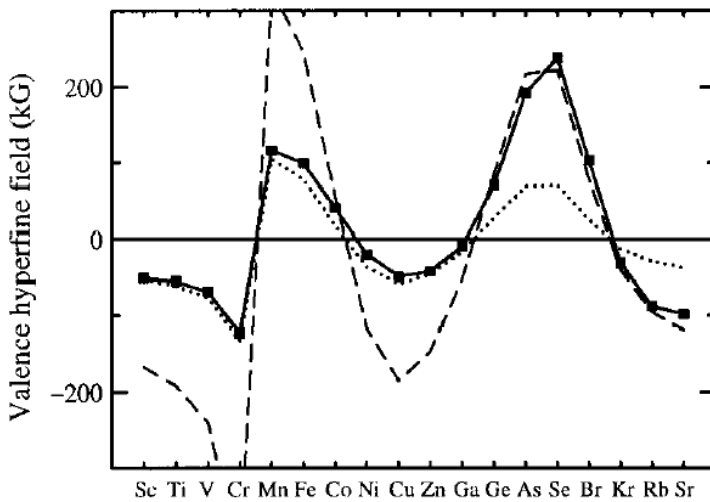


Abb. 4.30: Valenzhyperfeinfeld der 3d-Übergangsmetalle und 4sp-Elemente in Nickel (durchgezogene Linie). Die skalierten s-Momente sind proportional zu den Valenzhyperfeinfeldern der Übergangsmetalle mit einem Faktor von $700\text{T}/\mu_B$ (gepunktete Linie) und zu den 4sp-Elementen bei einem Faktor von $2200 \text{ T}/\mu_B$ (gestrichelte Linie) (aus [MSNa98])

Der Übergang vom einen Faktor zum anderen beruht auf der drastischen Änderung der 4s-Wellenfunktion, wenn man zu den 4sp-Elementen übergeht, die sich in erster Linie in einer Kontraktion bemerkbar macht (Abbildung 4.31) und somit bei gleichem magnetischen Moment M_S (siehe Gleichung) die Magnetisierung am Kernort (linker Teil Gleichung 4-1) erhöht.

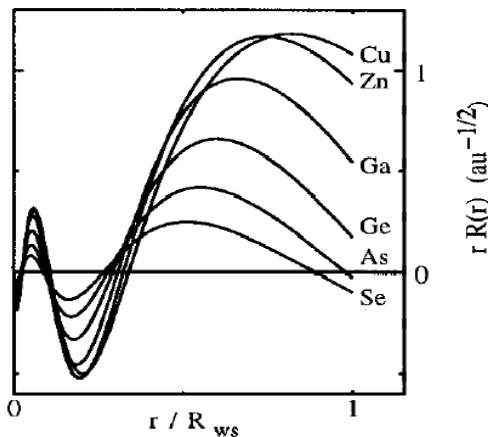


Abb. 4.31: Realteil der 4s-Wellenfunktion der 4sp-Elemente im Volumen von Nickel. R_{ws} kennzeichnet den Wigner-Seitz-Radius. Die Energie die der Zustand beschreibt ist die Fermienergie, und es ist nur der spin-up-Zustand dargestellt. (aus [MSNa98])

Die Skalierungsfaktoren zwischen magnetischen Moment der s-Elektronen und dem Hyperfeinfeld an der Ni(001)-Oberfläche sind die gleichen wie im Volumen. Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen, bei denen die Polarisierung der Valenz-s-Elektronen durch intraatomaren Austausch mit den eigenen polarisierten d-Elektronen geschieht, wird die Polarisierung der Valenz-s-Elektronen und damit das Hyperfeinfeld einzig und allein durch den interatomaren Austausch mit den d-Elektronen des ferromagnetischen Wirts verursacht. Nach den oben eingeführten Bezeichnung gibt es für die sp-Elemente nur das transferierte magnetische Valenzhyperfeinfeld. Es liegt daher nahe, nach einer Beziehung zwischen den Hyperfeinfeldern eines sp-Fremdatoms in verschiedenen ferromagnetischen Wirten zu den Wirtsmomenten zu suchen.

Die Rechnungen von Mavropoulos et al. zeigen, daß im Fall der 4sp-Elemente die Symmetrie der Sondenumgebung und damit die Kontur der s-Zustände den Trend der Hyperfeinfelder in Abhängigkeit der Koordination dominiert. Das steht im Gegensatz zum Verhalten der Hyperfeinfelder von den s-Rumpfelektronen der Übergangsmetalle. Dort ändert sich die Kontur der Zustände nicht wesentlich bei unterschiedlicher Symmetrie der Sonde. Jedoch die Austauschspaltung der eigenen d-Elektronen und damit die Polarisierung der s-Rumpfelektronen nimmt zu und bestimmt somit den Trend der Hyperfeinfelder in diesen Systemen.

Nach Blügel et al. [BAZ87] sollte das transferierte magnetische Hyperfeinfeld der Übergangsmetalle proportional zu den lokalen Momenten der Wirte sein. Die Momente sind aber durch die Anwesenheit des Fremdatoms reduziert und so ist es ohne Berechnung der Wirtsmomente in Anwesenheit der Sonde nicht möglich, in diesem Rahmen die richtige Beziehung zwischen Wirtsmoment und induzierten Hyperfeinfeld anzugeben. Es soll zumindest ein Vergleich der ungestörten magnetischen Momente ferromagnetischer Wirte mit den Hyperfeinfeldern von Selen in Fe, Co, Ni gemacht werden. Dabei wird angenommen, daß die s-Zustandsdichten von Selen in Eisen, Kobalt und Nickel aufgrund der kubischen Umgebung und vergleichbarer Elektronenkonfiguration der Wirte ähnlich strukturiert sind. Damit käme der Unterschied in der Stärke der Hyperfeinfelder ähnlich wie in der Systematik der Rumpfelektronen bei den Übergangsmetallen zum großen Teil von der unterschiedlich starken Polarisierung der s-Zustände.

Ein ähnlicher Vergleich wird für die magnetischen Hyperfeinfelder von Selen auf den ferromagnetischen Oberflächen von Fe, Co, Ni und den entsprechenden Oberflächenmomenten der Wirte gemacht. Es gelten die selben Annahmen wie beim Vergleich der Hyperfeinfelder mit den Momenten im Volumen.

Der allgemeine Trend steigender Hyperfeinfelder mit steigendem Moment im Volumen und auf der Oberfläche ist erkennbar. Zusammenfassend sind die magnetischen Hyperfeinfelder von Selen im Volumen und an der Oberfläche von Fe, Co und Ni in Abhängigkeit der magnetischen Momente (Abb. 4.32 und Abb. 4.33) dargestellt.

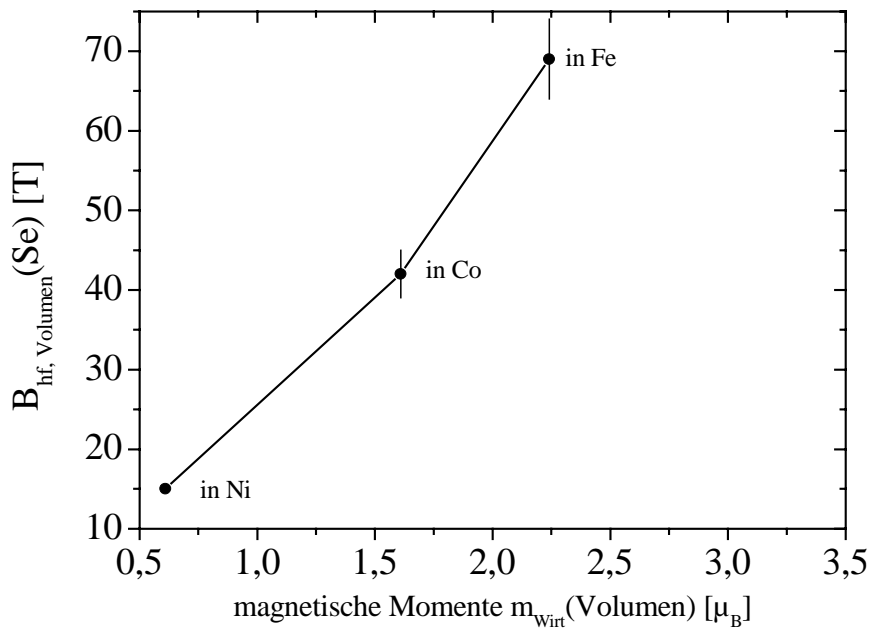


Abb. 4.32: Darstellung der magnetischen Hyperfeinfelder von Selen im Volumen von Fe, Co, Ni über die magnetischen Momente der Wirte.

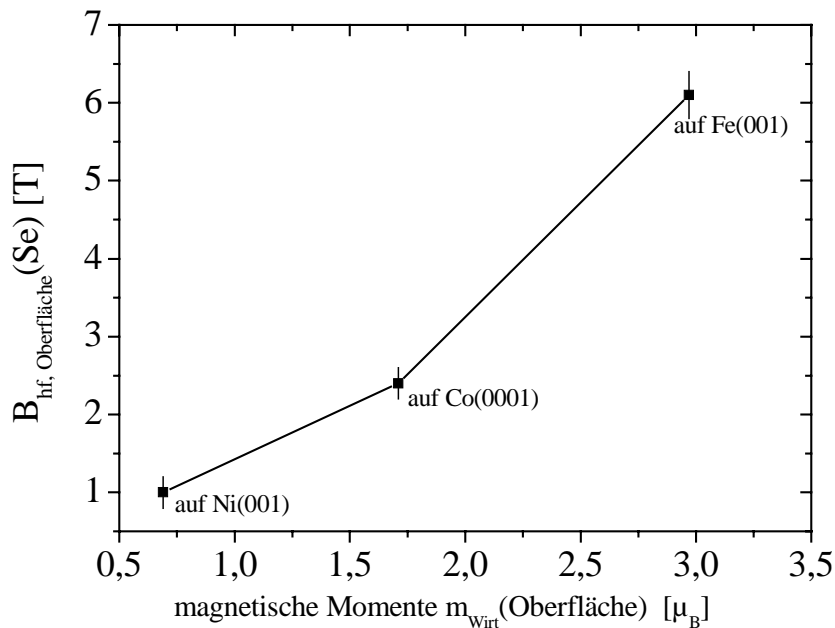


Abb. 4.33: Die magnetischen Hyperfeinfelder von Selen auf den Oberflächen ferromagnetischer Wirte aufgetragen über die Wirtsmomente an der Oberfläche.

Man erkennt in den Abbildungen 4.32 und 4.33, daß das magnetische Hyperfeinfeld von Selen sowohl im Volumen als auch auf der Oberfläche mit den magnetischen Momenten des Wirts ungefähr skaliert. Das bestätigt die von Blügel et al. aufgestellte Vermutung, formuliert

für den transferierten Anteil zum Valenzhyperfeinfeld bei den Übergangsmetallen. Eine exakte Aussage zur Beziehung zwischen Momenten und Hyperfeinfeldern verlangt die Bestimmung der reduzierten Momente der Wirte, hervorgerufen durch das Fremdatom, Relaxation im Gitter, Bestimmung der Zustandsdichte am Fremdatom usw. Daher sind die Abb. 4.32, 4.33 nur Näherungen.

Zusammenfassung

- Das magnetische Hyperfeinfeld von Selen auf den ferromagnetischen Oberflächen Fe(001) und Co(0001) ist drastisch reduziert im Vergleich zu den Volumenwerten.
- Das beobachtete Resultat steht im Einklang zu Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen an diesen Systemen.
- Das magnetische Hyperfeinfeld von Kadmium auf Ni(111) ist drastisch erhöht gegenüber seinem Wert im Volumen von Nickel.
- Das magnetische Hyperfeinfeld von Selen im Volumen ferromagnetischer Wirte wächst etwa linear mit dem magnetischen Wirtsmoment.
- Das magnetische Hyperfeinfeld von Selen auf ferromagnetischen Oberflächen wächst linear mit der Summe der magnetischen Momente nächster Nachbarn.

4.3 Temperaturverhalten des EFG von Selen auf einkristallinen metallischen Oberflächen

In dieser Arbeit wurde ein ungewöhnliches temperaturabhängiges Verhalten des EFG von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Co(0001) festgestellt. Dabei stieg der EFG mit steigender Temperatur. Der Vergleich mit Messungen von Granzer [Gra96] an der selben Sonde auf Ni(001), Ni(111) und Pd(001) sowie Messungen von Lohmüller [Loh95] auf Si(001) und Si(111) brachte die Idee hervor, daß die Temperaturabhängigkeit des EFG von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf einkristallinen Oberflächen von der Orientierung der Probenoberfläche und damit von der Koordinationszahl bzw. Packungsdichte abhängt. Um der Systematik nachzugehen, wurden temperaturabhängige Messungen des EFG von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Pd(111) durchgeführt.

4.3.1 Temperaturverhalten elektrischer Feldgradienten

Seit den Pionierjahren der nuklearen Festkörperphysik vor etwa 30 - 35 Jahren werden theoretische und experimentelle Resultate zu Untersuchungen des EFG in den verschiedensten Festkörpersystemen veröffentlicht. Dabei stellt die Temperaturabhängigkeit des EFG einen Schwerpunkt auf diesem Forschungsgebiet dar. Ein Hauptgrund sind die verschiedensten Verhaltensmuster des EFG in verschiedenen Systemen. 1975 finden Christiansen et al. [CHK76] heraus, daß sich in vielen metallischen Systemen der EFG nach dem sogenannten $T^{3/2}$ -Gesetz verhält (Gleichung 4-2). Verma und Rao [VRa83] zitieren eine Zusammenstellung von R. Vianden [Via81] experimenteller Ergebnisse von EFG-Messungen in nicht-kubischen Metallen und diskutieren sie im Hinblick auf die Verhaltensweisen des EFG in Abhängigkeit von der Temperatur. Drei theoretische Anpassungskurven werden diskutiert:

$$v_Q(T) = v_Q(0)(1 - AT^{3/2}) \quad 4-2$$

$$v_Q(T) = v_Q(0)(1 - BT^\gamma) \quad 4-3$$

$$v_Q(T) = v_Q(0)(1 + CT + DT^2) \quad 4-4$$

γ wurde in den meisten Fällen mit 1.4 angepaßt ($\sim 3/2$). In den meisten Fällen metallischer Systeme konnte ein abnehmender EFG mit steigender Temperatur gemessen werden. Ein lineares Verhalten, wie es bei $\gamma = 1$ in Gleichung 4-3 und $D = 0$ in Gleichung 4-4 beschrieben wird, wurde ebenfalls gemessen. Ein linear abnehmender EFG mit wachsender Temperatur in einem weiten Temperaturbereich wurde in reinen Metallen beispielsweise für Fe in Be, Fe in Zr, Ta in Be oder Ta in Zr [SKF76], [VRa83] sowie in zwischenmetallischen Systemen wie

dem Quasi-2D-System an ^{93}Nb in NbSe_2 oder in den Verbindungen HfAg und Hf_2Ag an ^{111}Cd (Hf- oder Ag-Platz) und ^{181}Ta (Hf-Platz) gefunden [WWM96].

Es gibt bis heute keine befriedigende theoretische Erklärung für das $T^{3/2}$ -Gesetz und auch seine Allgemeingültigkeit ist nicht gegeben [JCM00], was die lineare Beziehung in einigen einfachen nicht-kubischen Systemen zeigt.

Die häufigste gegebene Erklärung läßt sich im phänomenologischen Bild des EFG (Punktladungmodell) verstehen. Der EFG am Kernort setzt sich zusammen aus einem ionischen Beitrag der das zu betrachtende Atom umgebenden Ionenrümpfe benachbarter Atome im nicht-kubischen Kristall und einem elektronischen Beitrag der umgebenden Valenzelektronen.

$$V_{zz} = \sum_s \zeta_s e \left(\frac{3 \cos^2 \theta_s - 1}{r_s^3} \right) (1 - \gamma_\infty) - \int e \rho(r) (1 - \gamma(r)) \cdot \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} dV \quad 4-5$$

bzw. vereinfacht

$$V_{zz} = (1 - \gamma_\infty) V_{zz}^{\text{Gitter}} + (1 - \gamma(r)) V_{zz}^{\text{lokal}} = V_{zz}^{\text{Ion}} + V_{zz}^{\text{Elektron}} \quad 4-6$$

Hier ist $\zeta_s e$ die Ladung am s -ten Ion, θ_s der Winkel zwischen der Verbindungslinie s -tes Ion und zu betrachtendes Atom und der z -Achse. Die Größe r_s gibt den Abstand zwischen Ion und Atom an. Der Sternheimer Antishielding Faktor $(1 - \gamma_\infty)$ ist ein Verstärkungsparameter für den ionischen Beitrag, der durch die Polarisation der Rumpfelektronen – verursacht durch die Ionen – am zu betrachtenden Atom zustande kommt. $(1 - \gamma(r))$ ist die Antishielding-Funktion, mit verstärkender Wirkung des Valenzbeitrages. Er hat den Grenzwert 1 für $r \rightarrow \infty$ und γ_∞ für $r \rightarrow r_{\text{Rumpf}}$ und berücksichtigt ebenfalls den polarisierenden Einfluß durch die benachbarten Ionenrümpfe.

Eine reine Gitterausdehnung mit der Temperatur als Beitrag des ionischen Anteils zum EFG ist nicht stark genug, um den $T^{3/2}$ -Trend des EFG in diesen Systemen zu erklären. Jena [Jen75] zeigte, daß die Temperaturabhängigkeit des EFG nach dem $T^{3/2}$ -Gesetz für reine nicht-kubische Metalle in erster Linie von den Valenzelektronen stammt. Ausdruck verlieh Jena dem durch die Verknüpfung:

$$V_{zz}^{\text{Elektron}}(T) = V_{zz}^{\text{Elektron}}(0) \left(1 - \beta \varphi \left(\frac{T}{\theta_D} \right) \right) \quad 4-7$$

mit $V_{zz}^{\text{Elektron}}(0)$ dem elektronischen Beitrag zum EFG bei $T = 0$ K in Abwesenheit von Elektron-Phonon-Wechselwirkung. $\varphi(T/\theta_D)$ ist die Funktion, die in der Beschreibung des Debye-Waller-Faktors auftritt:

$$\varphi \left(\frac{T}{\theta_D} \right) = \frac{k \theta_D}{3 \hbar N 8 \pi^3} \iiint \frac{\bar{n}_q + \frac{1}{2}}{v_q} d^3 q \quad 4-8$$

Durch Integration über eine Debye-Sphäre fand Jena die Temperaturabhängigkeit von $\varphi(T/\theta_D)$ und damit von $V_{zz}^{Elektron}(T)$ näherungsweise mit $T^{3/2}$ für $0 < T < 2\theta_D$.

Torgeson und Borsa [TBo76], die den linearen Zusammenhang zwischen Temperatur und EFG in der geschichteten Struktur von NbSe₂ sahen, schrieben diesen hauptsächlich der Existenz eines Quasi-2D Phononenspektrums zu mit zwei unterschiedlichen Debye-Temperaturen. Da die Temperaturabhängigkeit von $\varphi(T/\theta_D)$ nicht sensitiv auf Besonderheiten des Phononenspektrums reagiert, integrierten Torgeson et al. Gleichung 4-8 über eine zerlegte Debye-Sphäre und fanden eine temperaturabhängige Beziehung für $\varphi(T/\theta_D^\perp)$. Dabei wird das Verhältnis $\theta_D^\perp/\theta_D^\parallel$ zum Maß für die 2-Dimensionalität. In einer graphischen Darstellung von $\ln[\varphi(T/\theta_D^\perp)-\varphi(0)]$ über der Temperatur T konnte gezeigt werden, daß $\theta_D^\perp/\theta_D^\parallel=1$ für 3D-Systeme ($V_{zz}^{Elektron}(T) \sim T^{3/2}$) während $\theta_D^\perp/\theta_D^\parallel=3$ für 2D-Systeme ($V_{zz}^{Elektron}(T) \sim T$) gilt [TBo76].

Erweitert man die Betrachtung auf nichtmetallische Systeme wie Halbleiter oder Molekülkristalle, wird die Temperaturabhängigkeit des EFG noch reichhaltiger. In molekularen Kristallstrukturen wie dem CClF₃ müssen zusätzliche Bewegungen wie Torsionsschwingungen von Molekülgruppen in Betracht gezogen werden, die den EFG beeinflussen. Torsionen sind temperaturabhängig und geben somit zusätzlichen Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit des EFG. Die Schwingungen im Kristall quantenmechanisch betrachtend, konnten Bayer und Kushida experimentelle Daten [KBa56] durch die sogenannte Bayer-Kushida-Formel ausdrücken:

$$v_Q(T) = v_Q(0) \left\{ 1 - \frac{3h}{8\pi^2} \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{v_{T_i}} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{h v_{T_i}}{kT}\right) - 1} \right] \right\} \quad 4-9$$

Setzt man $n=1$ wird die Formel vereinfacht und beschreibt in den meisten Fällen gut die experimentellen Daten [Fra99].

In Halbleitern wurden verschiedene funktionale Zusammenhänge zwischen EFG und Temperatur gefunden. Einige Resultate von Messungen an ¹¹¹Cd in Halbleitern und Halbmetallen sind in [Wit85] zusammengefaßt.

So verhält sich der EFG von ¹¹¹Cd in InSe nach dem $T^{3/2}$ -Gesetz, in Te, InTe, Sb₂Te₃ und Bi₂Te₃ steigt er mit wachsender Temperatur, in In₂Te₃ ist er unabhängig von der Temperatur. Da in Halbleitern die Zahl der Leitungselektronen sprunghaft mit der Temperatur steigt und auch stark von Defekten abhängt, muß dort der Zusammenhang zwischen Temperatur und EFG konzeptionell anders betrachtet werden. So wurde der steigende EFG (nicht linear) mit der Temperatur in Te beispielsweise durch die Funktion:

$$v_Q(T) = v_Q(0) + c \cdot e^{-\Delta E/2kT} \quad 4-10$$

beschrieben, wobei ΔE drastisch von der Bandlücke in Te abweicht. In Halbleitern wie InS und komplexen $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ -Halbleitersysteme wie $HgIn_2S_4$, $CdIn_2S_4$, $CdCr_2Se_4$ [BSU01], [BSU00] findet man einen linear steigenden EFG auf dem B-Platz.

Die Palette an experimentellen Beobachtungen und das Fehlen einer plausiblen allgemeingültigen Darstellung der Temperaturabhängigkeit des EFG zeigen, daß das Verhalten nur durch präzise ab-initio-Rechnungen von Bandstrukturen bei $T \neq 0$ unter Berücksichtigung von elektronischen, phononischen Wechselwirkungen sowie weiterer Störpotentiale wie z.B. Kristalldeformation [KHM98] eine Erklärung für den konkret betrachteten Fall geben können.

Da ein Adatom ebenfalls in einer nicht-kubischen Umgebung sitzt, weist es auch einen EFG auf. Dieser ist aufgrund der C_{3v} - [(111)-Oberfläche] bzw C_{4v} -Symmetrie [(001)-Oberfläche] axialsymmetrisch.

So wurden z.B. systematische Untersuchungen des EFG von Adatomen auf Oberflächen in Abhängigkeit von der Temperatur an:

$^{111}In/^{111}Cd$ auf Cu(111) [Kla87], auf Cu(001) [KVK86], auf Si(111)7x7 [Kra91], sowie $^{77}Br/^{77}Se$ auf Si(001)2x1, Si(111)7x7 [Loh95], auf Pd(001), Ni(001) und Ni(111) [Gra96] durchgeführt. Bis auf zwei Fälle (Se auf Si(111) und Se auf Ni(111)) zeigen alle Messungen eine Abnahme des EFG mit steigender Temperatur.

Dabei konnten die Daten an eine lineare Funktion:

$$v_Q(T) = v_Q(0)(1 - BT) \quad 4-11$$

angepaßt werden. Der von Granzer gefundene linear steigende EFG mit steigender Temperatur für $^{77}Br/^{77}Se$ auf Ni(111) ist um so interessanter, da er, gemessen am gleichen Wirt aber auf der (001)-Orientierung, linear fällt. Detaillierte Überlegungen für eine mögliche Erklärung im Punktladungsmodell nächster Nachbarn sowie der Bewegung des Adatoms im Potential eines anharmonischen Schwingers finden sich bei Granzer [Gra96] in der Diskussion zur gemachten Beobachtung („IV.1.3. Interpretation“, S. 71 ff). Da auch die PAC-Messungen an $^{77}Br/^{77}Se$ auf Co(0001) im Rahmen dieser Arbeit einen linear steigenden EFG bei wachsender Temperatur zeigten, lag der Schluß nahe, daß das Temperaturverhalten des EFG von $^{77}Br/^{77}Se$ auf einkristallinen Oberflächen von der Packungsdichte und damit von der Oberflächenorientierung abhängt. Die im folgenden vorgestellte Messung an $^{77}Br/^{77}Se$ auf Pd(111) hat im Vergleich zur Messung kombinierter Wechselwirkung am Nickel den Vorteil, daß reine quadrupolare Wechselwirkung auftritt.

4.3.2 $^{77}Br/^{77}Se$ auf Pd(111)

Die ^{77}Br -Sonden wurden bei 300 K auf den Pd(111)-Einkristall aufgedampft. Die Meßreihe konnte in einem Temperaturbereich von 123 K bis 523 K aufgenommen werden. Da in diesem Bereich mit steigender Temperatur keine zusätzlichen Frequenzen auftraten, kann davon ausgegangen werden, daß es zu keiner Diffusion der Sondenatome auf der Oberfläche kam.

Vier $R(t)$ -Spektren sind in der untenstehenden Abbildung 4.34 dargestellt.

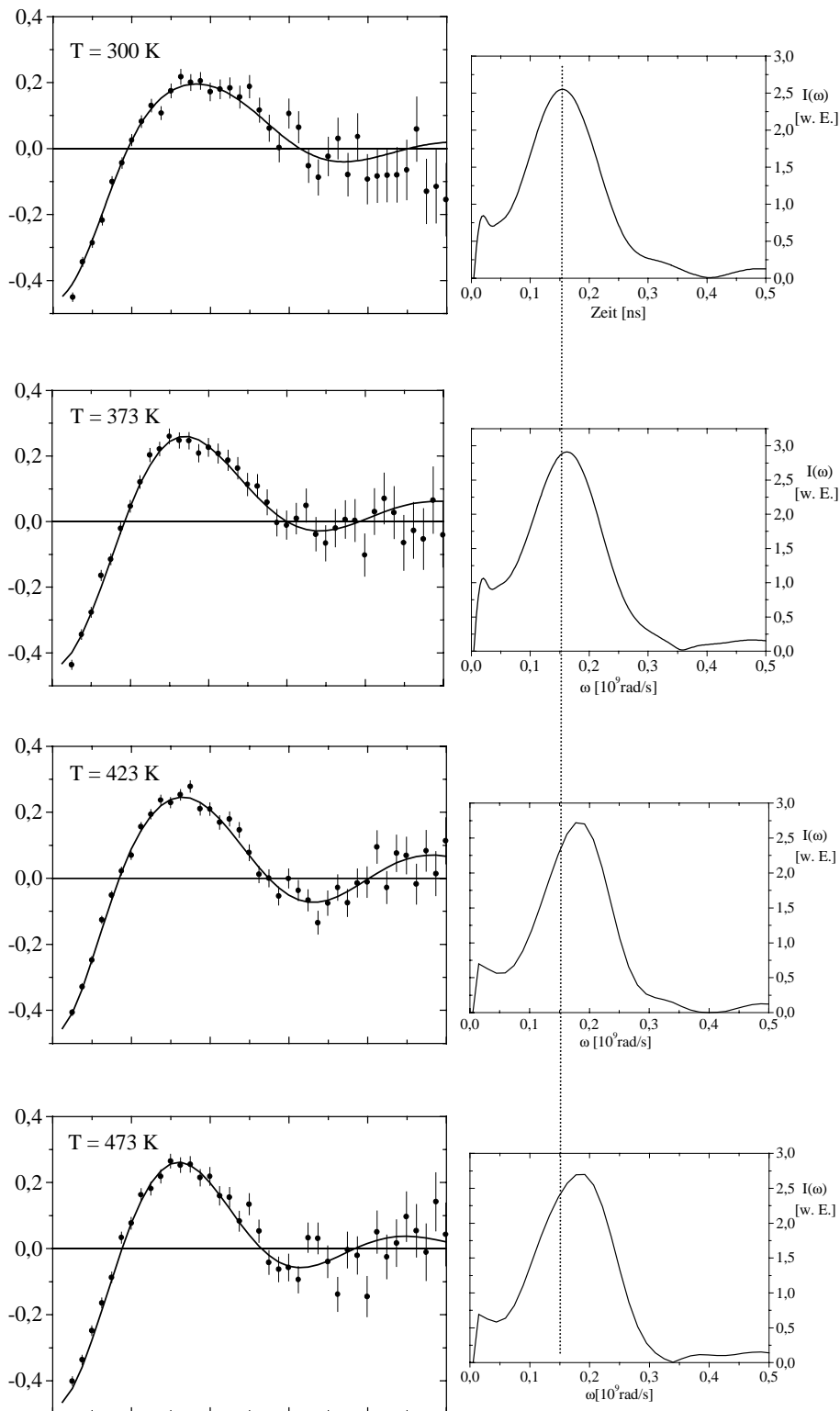


Abb. 4.34: Vier $R(t)$ -Spektren der Adatom-Meßreihe $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf $\text{Pd}(111)$ und die Fouriertransformierten der Fitkurve. Der EFG des Adatoms steigt mit wachsender Temperatur und zeigt damit ein gleichartiges Verhalten in der Abhängigkeit der Messung von der Kristallorientierung wie beim $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Nickel. Die senkrechte gestrichelte Linie durch die Darstellungen der Fouriertransformierten dient als „guide to the eyes“, um die zunehmende Frequenz ω_L mit wachsender Temperatur zu verdeutlichen.

In Tabelle 4.4 sind die wichtigsten Parameter aus der oben dargestellten Meßreihe aufgelistet.

Oberfläche	Meßtemperatur [K]	ν_Q [MHz]	$ V_{zz} $ [10^{17}Vcm^{-2}]	Anteil %
Pd(111)	123	74(4)	4.0(3)	44(4)
Pd(111)	300	86(3)	4.6(2)	69(2)
Pd(111)	373	92(2)	5.0(1)	70(3)
Pd(111)	423	98(2)	5.3(1)	74(4)
Pd(111)	473	103(2)	5.6(1)	81(2)
Pd(111)	523	101(2)	5.5(1)	80(2)

Tab. 4.4: Zusammenfassung der Messungen von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Pd(111)-Oberfläche

In der Abbildung 4.35 wird gezeigt, daß im Temperaturbereich von 123 K bis 473 K der EFG linear mit der Temperatur zunimmt. Somit könnte man auch für die hier untersuchten Systeme – Adatome auf einkristallinen Oberflächen – als Ursache für das lineare Verhalten ein 2D-Phononenspektrum an der Oberfläche ansetzen, wobei man zwischen Phononen senkrecht und parallel zur Oberflächennormalen unterscheidet. Der lineare Fit an die Daten entspricht der Gleichung 4-11.

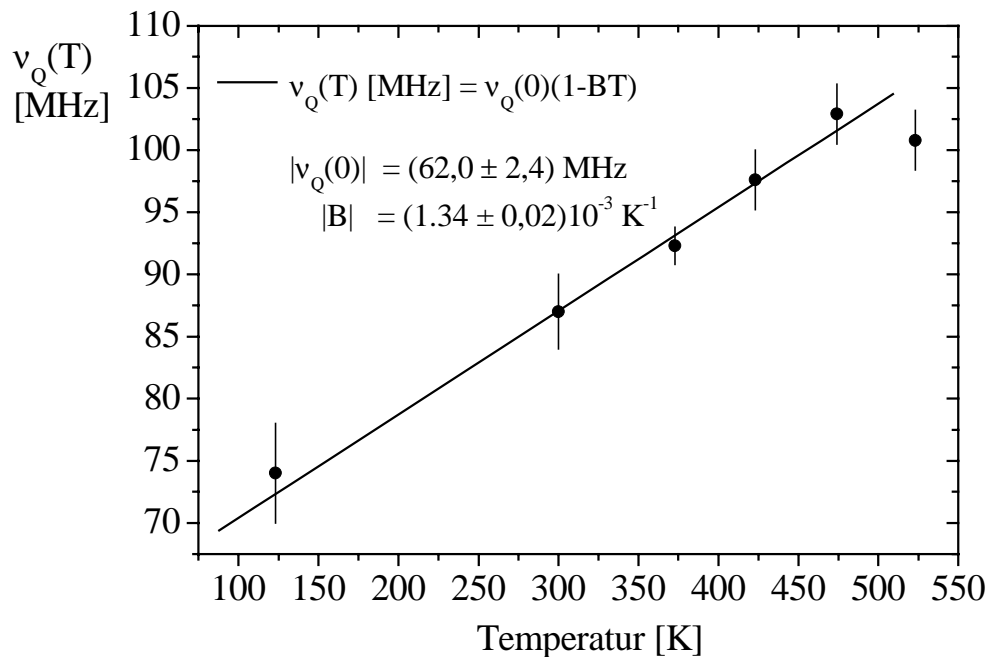


Abb. 4.35: Graphische Darstellung des EFG von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Pd(111) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die dargestellt Gerade entspricht dem links oben in der Abbildung angegebenen Fit.

Eine Abweichung im Verhalten von der Geraden tritt bei einer Temperatur von 523 K auf. Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, daß der EFG von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auch auf der dichtgepackten Co(0001)-Oberfläche linear mit der Temperatur steigt.

Alle Meßergebnisse zur Temperaturabhängigkeit des EFG von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf den einkristallinen Oberflächen von Ni, Pd und Co sind in Abb.4.36 zusammengetragen.

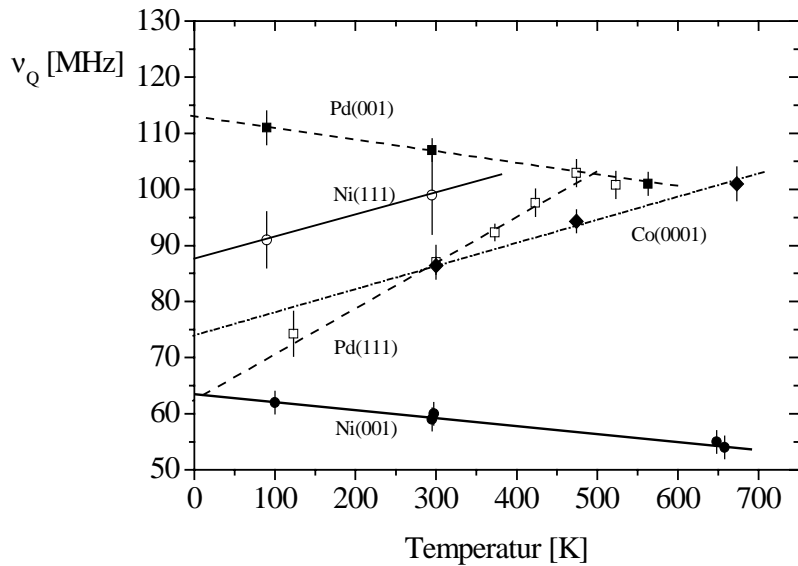


Abb. 4.36: Zusammenstellung der Messungen zur Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Pd, Co, Ni. Für das Kobalt sind nur die Meßwerte bis zum Phasenübergang von hcp zu fcc angegeben (siehe Abb. 4.9).

Folgende Fitparameter für $\nu_Q(0)$ und B in Gleichung 4-11 konnten für die dargestellten Geraden gewonnen werden:

$^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf:	$ \nu_Q(0) $ [MHz]	$ B $ [10^{-4} K^{-1}]
Pd(001) ¹	113(1)	1.8(1)
Pd(111)	62(2)	13.4(2)
Ni(001) ⁹	63(1)	2.2(2)
Ni(111) ⁹	87	4.5
Co(0001)	74(2)	5.4(2)

Tab. 4.5: Zusammenstellung der Fitparameter für die lineare Anpassung der Daten an Gleichung 4-11. Da aus der Analyse der PAC-Spektren nur der Betrag von V_{zz} ermittelt werden kann, können für die Fitparameter nur die Beträge angegeben werden.

Es wird festgestellt, daß

1. der EFG von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf den dichtgepackten Oberflächen der fcc-Kristalle Pd und Ni sowie auf der dichtgepackten Co(0001)-Oberfläche einen linear steigenden EFG mit wachsender Temperatur hat, während
2. der EFG auf den offenen (001)-Oberflächen von Pd und Ni mit der Temperatur linear fällt

¹ Messung von Granzer [Gra96]

3. Der Anstieg des EFG mit der Temperatur auf der Pd(111)-Oberfläche ist etwa dreimal so stark wie in den anderen hier aufgeführten Fällen.
4. Bei einer Temperatur von 523 K wird im Fall von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Pd(111) eine Abweichung vom linearen Verhalten sichtbar.

Die oben aufgeführten unterschiedlichen Verhaltensweisen des EFG und die Schwierigkeit einer richtigen Interpretation, zeigen, wie notwendig es ist, den EFG zu berechnen.

4.3.3 Interpretation

Neuste Rechnungen von B. Lindgren des EFG von Selen auf den Pd(001)-, Pd(111)-, Ni(001)-, Ni(111)- und Co(0001)-Oberflächen in Abhängigkeit vom Abstand des Adatoms zur Substratoberflächen [Lin00] helfen, die oben gemachten Messungen zu interpretieren.

Dazu wurden Molekular-Cluster-Rechnungen durchgeführt, die alle Elektronen des Sondernatoms berücksichtigen, weshalb ein Sternheimer-Antishielding-Faktor nicht mehr benötigt wird.

Die theoretische Grundlage für die Elektronen-Struktur-Berechnung ist der selbstkonsistente Ein-Elektron-Lokale-Dichte-Formalismus im Spin-unabhängigen Hartree-Fock-Slater Modell. Dieser wird im diskreten Variationsverfahren (DVM) gelöst [EPa70]. Das System *Kristall-Adatom* wird zu einem Cluster bestehend aus 20 – 50 Substratomen und dem Adatom reduziert. Dies ist zulässig, da der EFG in erster Linie durch die elektronische Struktur der unmittelbaren Nachbarschaft bestimmt wird. Als interatomare Abstände werden die Volumenwerte des Substrats benutzt. Eine Optimierung der Geometrie in Hinblick auf Minimierung der Gesamtenergie des Systems ist im Rahmen der angewandten numerischen Integrationsgenauigkeit nicht möglich. Eine Doppelvariationsbasis wurde aus numerisch berechneten neutralen und ionisierten Atomen gebildet. Die Rumpfniveaus sind eingefroren, d.h., die Rumpfniveaus treten nur in der Überlappmatrix nicht aber im Hamiltonian auf. Desweiteren waren keine muffin-tin- oder andere Einschränkung sphärischer Art notwendig. Die diskreten Energieniveaus isolierter Cluster wurden in Bänder aufgeweitet in dem ein empirischer Niveaubreiterungsmechanismus angesetzt wurde, der von der Wichtung des 3d- bzw. 4d-Charakters jedes einzelnen Niveaus abhängt. Die Hauptkomponente des EFG-Tensors V_{zz} konnte dann aus der Ladungs- und Spindichte berechnet werden, die wiederum selbstkonsistent aus der partiellen Besetzung der Wellenfunktionen bestimmt wurden. Die Rechnungen wurden für $T = 0$ K durchgeführt.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in der Abb. 4.37 dargestellt.

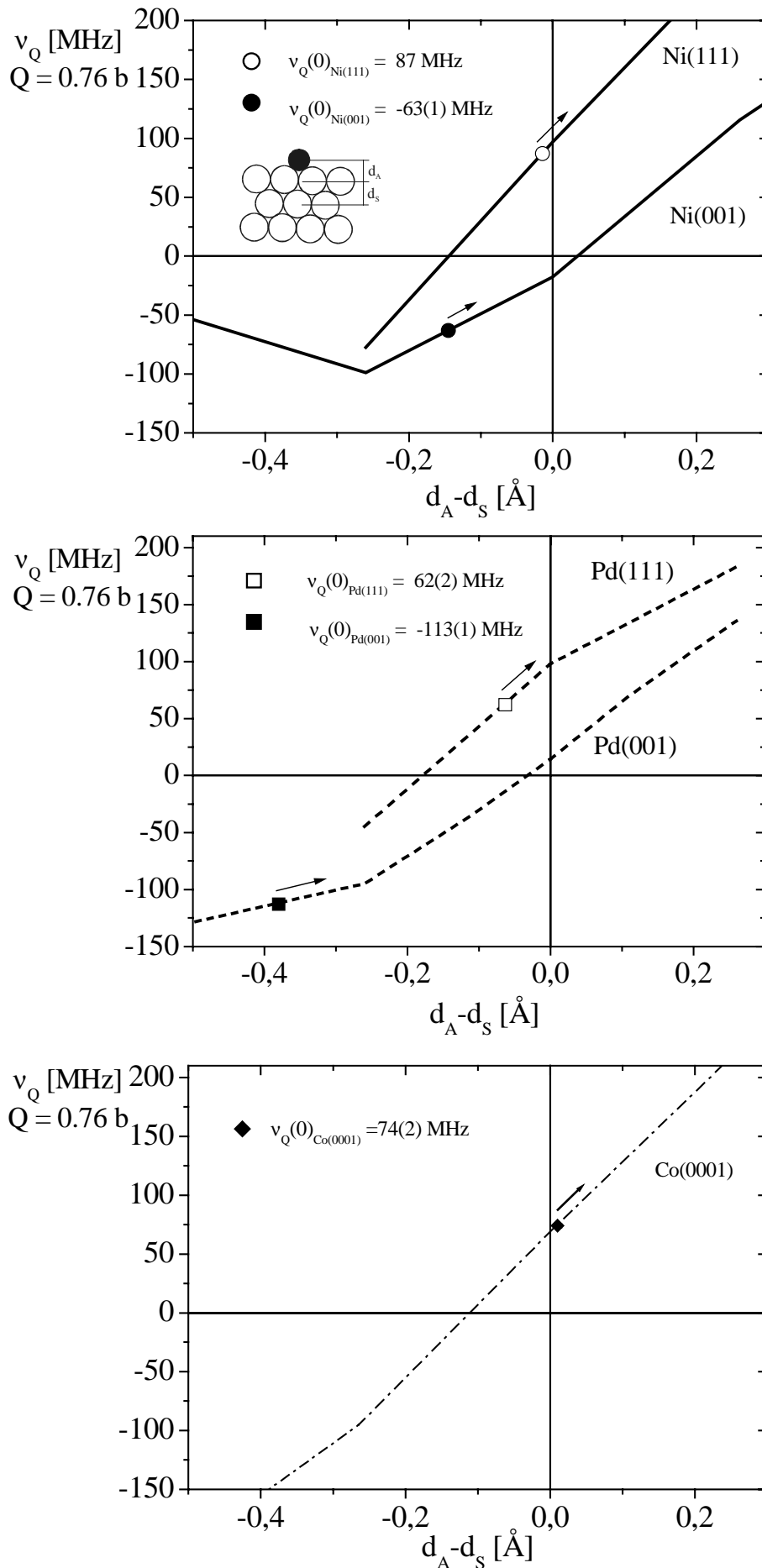


Abb. 4.37: Berechnung für den Verlauf des EFG von Se auf: oben Ni(001) und Ni(111), Mitte Pd(001) und Pd(111), unten Co(0001) in Abhängigkeit vom Abstand des Adatoms d_A vom Substrat. Der Abstand d_S ist der senkrechte Abstand zur substrateigenen Schicht. Zusätzlich in die Graphen sind die Fitparameter $v_Q(0)$ für die verschiedenen Oberflächen eingetragen. Sie entsprechen den Quadrupolkopplungskonstanten der entsprechenden Systeme bei $T = 0 \text{ K}$.

In allen fünf dargestellten Fällen wächst der EFG monoton mit dem Abstand des Selen-Adatoms von den entsprechenden Oberflächen. Ein konsistentes Bild in der Interpretation der Messungen ergibt sich, wenn man folgende Punkte bedenkt:

1. Das Adatom befindet sich in einem asymmetrischen Potential ähnlich dem eines anharmonischen Schwingers, was zu einer Vergrößerung des Abstandes von der Substratoberfläche mit steigender Temperatur führt.
2. Unter Verwendung der Rechnungen von Lindgren bedeutet das, daß der EFG von Selen in allen fünf Fällen mit der Temperatur wächst.
3. Aus dem $R(t)$ -Spektrum wird nur der Absolutbetrag von V_{zz} ($v_Q(T)$) gewonnen. Der EFG kann auch negativ sein, was einen fallenden Absolutbetrag bei steigender Temperatur nach sich zieht.

Nimmt man an, daß der EFG für Selen auf den (001)-orientierten Oberflächen ein negatives Vorzeichen hat, kann man mit Hilfe der Rechnungen und der drei oben genannten Punkte das Verhalten des EFG auf den Oberflächen verstehen. Da die Rechnungen für $T = 0$ K und variablem Abstand, die Messungen aber bei $T \neq 0$ K durchgeführt wurden, ist es nicht zulässig, die Meßpunkte in den Graphen einzutragen, solange man die Beziehung zwischen Abstand d_A des Adatoms vom Substrat und der Temperatur nicht kennt. Was in den Graphen eingetragen werden kann, bei Annahme der Richtigkeit von Gleichung 4-11 als Fit für die Messungen des Adatom EFG's, ist der aus dem linearen Fit gewonnene Parameter $v_Q(0)$ – die Quadrupolkopplungskonstante bei $T = 0$ K.

Vergleicht man zunächst die beiden fcc-Kristalloberflächen des Palladium und Nickel, lassen sich drei weitere Folgerungen aus der Darstellung entnehmen:

1. Auf Pd und Ni und beiden Orientierungen liegt das Selen-Adatom tiefer als das entsprechende eigene Substrat-Adatom. Das läßt sich erklären durch den kleineren kovalenten Radius des Selen ($r_{\text{Se}}^{\text{cov}} = 1.16 \text{ \AA}$) im Vergleich zum Nickel ($r_{\text{Ni}}^{\text{cov}} = 1.21 \text{ \AA}$) und zum Palladium ($r_{\text{Pd}}^{\text{cov}} = 1.31 \text{ \AA}$).
2. Auf beiden Substraten liegt das Selen jeweils auf der (001)-orientierten Oberfläche tiefer als auf der entsprechenden (111)-orientierten Oberfläche. Das ist zu verstehen, da die (111)-Oberfläche dichter gepackt ist als die (001)-Oberfläche.
3. Das Selen sitzt auf den Oberflächen des Palladium tiefer als auf den entsprechend gleich orientierten des Nickel. Die Erklärung findet sich in der größeren Gitterkonstanten des Palladium (3.8917 \AA) im Vergleich zum Nickel (3.524 \AA).

Die Ergebnisse von Selen auf Co(0001) lassen sich in diesem Bild wie folgt interpretieren: Selen sitzt auf der (0001)-orientierten hcp-Struktur des Kobalt ähnlich wie beim Pd(111) bzw. Ni(111) auf einem dreifach koordinierten Muldenplatz dichter Packung. Auch hier ist der EFG positiv und steigt mit wachsender Temperatur. Der aus der Abb. 4.36 ermittelte Parameter $v_Q(0) = 74(2) \text{ MHz}$ eingetragen in Abb. 4.37 ergibt für Selen auf Co(0001) einen Ab-

stand von $2.04(1) \text{ \AA}$, was im Rahmen des Fehlers dem Schichtabstand des Kobalt in (0001)-Orientierung entspricht.

Der in der Abb. 4.38 dargestellte nächste Nachbarabstand (a) beträgt beim Kobalt 2.506 \AA . Damit ist er vergleichbar mit Nickel, wo $a = 2.492 \text{ \AA}$ beträgt. Auch im Fall von Selen auf Ni(111) ist im Rahmen des Fehlers der Abstand des Selen zur Oberfläche gleich dem Schichtabstand im Nickel bei (111)-Orientierung.

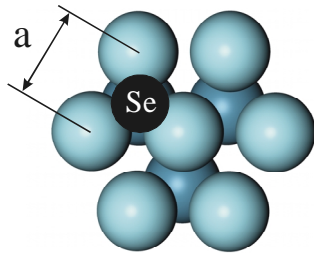


Abb. 4.38: Selen nimmt auf Co(0001) den dreifach koordinierten Muldenplatz ein. Der Abstand nächster Nachbarn (a) beträgt 2.50 \AA . Bei Ni beträgt $a = 2.49 \text{ \AA}$, beim Pd ist $a = 2.75 \text{ \AA}$.

Die aus den Graphen gewonnenen Informationen zum Abstand des Selen bei $T = 0 \text{ K}$ auf den Probenoberflächen sind in der Tabelle 4.6 zusammengefaßt

$^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf	$\nu_Q(0)$ [MHz]	d_S [\AA]	$d_A - d_S$ [\AA]	d_A [\AA]	d_A^2 [\AA]
Ni(001)	-63(1)	1.76	-0.15(1)	1.61(1)	1.55(4)
Ni(111)	87	2.03	-0.01(1)	2.02(1)	1.80(5)
Pd(001)	-113(1)	1.94	-0.38(1)	1.56(1)	
Pd(111)	62(2)	2.25	-0.06(1)	2.19(1)	
Co(0001)	74(2)	2.03	0.01(1)	2.04(1)	

Tab. 4.6: Zusammenfassung der aus den Graphen in Abb. 4.37 ermittelten Abstände für Selen auf Ni(001), Ni(111), Pd(001), Pd(111) und Co(0001) bei $T = 0 \text{ K}$.

Messungen von Rosenblatt et al. [RKT82] zur Photodiffraktion an einer $c(2 \times 2)$ -Struktur von Se auf Ni(001) ergaben einen Abstand d_A von $(1.55 \pm 0.04) \text{ \AA}$, was in der Größenordnung dem durch die EFG-Bestimmung gefundenen Wert von 1.615 \AA entspricht. Für die (111)-orientierte Oberfläche fanden sie sowohl für die dichtgepackte Überstruktur $c(2 \times 2)$ als auch für die offenere $p(2 \times 2)$ -Struktur einen Wert von $(1.80 \pm 0.05) \text{ \AA}$, der vom hier gefundenen Wert von 2.016 \AA stärker abweicht. Generell muß bedacht werden, daß im Fall der hier vorgestellten EFG-Messungen an isolierten Adatomen gemessen wurde, während man im Fall der Photodiffraktion an einer Monolage Se mißt. Bauschlicher und Bagus [BBa85] führten für den zum Selen isoelektrischen Schwefel und Sauerstoff auf Ni(001) Cluster-Modellrechnungen zur Gitterdynamik durch, in denen sie unter anderem auch Bindungsabstände zum Substrat berechneten. Dabei wurde für den Fall des einzelnen Adatoms auf

² nach [RKT82]

Ni(001) ein $Ni_{25}X$ -Cluster ($X = O, S$) bestehend aus dem in Abbildung 4.39 dargestellten schraffierten Adatom und dem Substrat verwendet. Diese Konfiguration simuliert die weniger dichtgepackte $p(2 \times 2)$ -Adsorbatstruktur. Die dichter gepackte $c(2 \times 2)$ -Struktur wurde durch ein $Ni_{25}X_5$ -Cluster simuliert, indem man die in der Abbildung kariert dargestellten vier Atome hinzufügte.

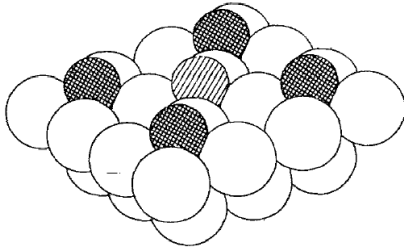


Abb. 4.39: $Ni_{25}X_5$ -Cluster, das mittlere Adatom simuliert das Adatom-Substrat-System bzw. die offene $p(2 \times 2)$ -Struktur, alle fünf Adatome simulieren die dichtere $c(2 \times 2)$ -Adsorbatstruktur (aus [BBa85]).

Sowohl Sauerstoff als auch Schwefel vergrößern ihren Abstand d_A zum Substrat um etwa 0.1 \AA , wenn man von der dichter gepackten $c(2 \times 2)$ - zur offeneren $p(2 \times 2)$ -Adsorbatstruktur übergeht. Ursache für die Änderung im Bindungsabstand sind Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat sowie der Coulombabstoßung zwischen Adsorbatatomen [YTO97]. Geht man von der Richtigkeit beider experimentellen Resultate, sowohl der der Photoelektronendiffraktion von Rosenblatt et al. als auch der Interpretation für den Abstand aus den EFG-Messungen in Kombination mit den Rechnungen von Lindgren, kann der Schluß nur lauten, daß Rechnungen ähnlich denen von Bauschlicher et al. für die (111)-Orientierung durchgeführt werden müssen. Da laut Rosenblatt et al. in beiden Fällen ($p(2 \times 2)$, $c(2 \times 2)$) ein gleicher Abstand d_A für das Se auf Ni(111) gemessen wurde, könnte es sein, daß die Coulombwechselwirkung zwischen den Adsorbatatomen in der $p(2 \times 2)$ -Struktur auf der (111)-Orientierung immer noch stark genug ist, daß sie den Abstand d_A beeinflusst.