

Zusammenfassung und Ausblick

Mit der Methode der gestörten γ -Winkelkorrelation (PAC- Perturbed Angular Correlation) wurden Untersuchungen zur Hyperfeinwechselwirkung von Adatomen auf einkristallinen metallischen Oberflächen durchgeführt. Zwei Schwerpunkte standen dabei im Mittelpunkt:

1. Die Bestimmung magnetischer Hyperfeinfelder von Selen auf Co(0001) und Fe(001), von Krypton auf Ni(111) sowie von Kadmium auf Ni(111)
2. Die Untersuchung des temperaturabhängigen Verhaltens des EFG von Selen auf den dichtgepackten metallischen Oberflächen Co(0001) und Pd(111)

Magnetische Hyperfeinfelder von Selen und Kadmium auf ferromagnetischen Oberflächen

Mit den PAC-Sonden $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ und $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ wurde die kombinierte Hyperfeinwechselwirkung auf den ferromagnetischen Oberflächen Co(0001), Fe(001) bzw. Ni(111) studiert. Experimentelle und theoretische Vorarbeiten stammen von Granzer et al. [Gra96], [GBH96] und Mavropoulos et al. [MSN98]. Granzer et al. fanden heraus, daß das magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} des Selen Adatoms mit $|B_{\text{hf}}| = 0.8(3)$ T auf der Ni(001)-Oberfläche und $|B_{\text{hf}}| = 2.7(3)$ T auf der Ni(111)-Oberfläche drastisch gegenüber dem Wert von $B_{\text{hf}} = 15$ T [MP188] im Volumen von Nickel reduziert ist. Die Rechnungen von Mavropoulos et al. [MSN98] bestätigen das experimentelle Ergebnis und sagen ein stark reduziertes Hyperfeinfeld für Selen auf der Fe(001)-Oberfläche und ein stark erhöhtes Hyperfeinfeld für Zn, Ga und Kr voraus.

Die hier durchgeführten Messungen an $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ in der Adatomposition auf Co(0001) ergaben ein magnetisches Hyperfeinfeld von 2.2(2) T bei $T = 300$ K. Auf der (001)-orientierten Oberfläche eines 40 Monolagen Fe-Films gedampft auf GaAs(001) konnte experimentell ein Hyperfeinfeld von 6.1(3) T nachgewiesen werden. Damit ist das magnetische Hyperfeinfeld des Adatoms Selen auf Co(0001) und Fe(001) stark reduziert gegenüber dem Volumenwert von Se in Kobalt $B_{\text{hf}} = 42(4)$ T [CST74] und Se in Eisen $B_{\text{hf}} = 69(5)$ T [CST74]. Der berechnete Wert des B_{hf} von Se auf Fe(001) = 4.2 T [MSN98] steht in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis.

Die Identifizierung der Adatomposition geschah über die Bestimmung des EFG der Sonden auf den Oberflächen. Der EFG des Adatoms Se auf Co(0001) und Fe(001) ist axialsymmetrisch und senkrecht zur Substratoberfläche. Sein Wert beträgt $|V_{\text{zz}}| = 4.6(1) \cdot 10^{17} \text{Vcm}^{-2}$ auf Co(0001) und $|V_{\text{zz}}| = 3.3(3) \cdot 10^{17} \text{Vcm}^{-2}$ auf Fe(001). Neben einer Adatom-Fraktion von $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Fe(001) konnte über die Bestimmung des EFG eine zweite Fraktion mit höherer Koordination identifiziert werden. Es handelt sich hierbei mit hoher Wahrscheinlichkeit um die Fraktion freier Stufenplätze. Der EFG dieser Fraktion mit $|V_{\text{zz}}| = 9.3(3) \cdot 10^{17} \text{Vcm}^{-2}$ ist

einer der größten, der je an einem Adsorbatatom auf einer metallischen Oberfläche gemessen wurde. Das in dieser Konfiguration gemessene magnetische Hyperfeinfeld von Selen $|B_{\text{hf}}| = (8-11)$ T, welches dem Betrag nach zwischen dem des Adatoms und dem von Mavropoulos et al. berechneten Wert für den substitutionellen Terrassenplatz ($B_{\text{hf}} = 19$ T) liegt, entspricht dem Trend eines zunehmenden Feldwertes mit zunehmender Koordinationszahl. Rechnungen für Selen auf dem freien Stufenplatz der Fe(001)-Oberfläche existieren noch nicht. Für die eindeutige Identifizierung des Adsorbatplatzes dieser Fraktion wäre eine systematische Untersuchung verschiedener Adsorbatplätze von Se auf Fe(001) notwendig. Aufgrund der temperaturabhängigen Segregation von As aus dem GaAs-Substrat an die Fe(001)-Oberfläche wurde die Temperatur, die zur gezielten Präparation verschiedener Adsorbatplätze variiert werden müßte, konstant bei $T = 300$ K gehalten. Die berechnete Erhöhung der magnetischen Hyperfeinfelder zu Beginn (Zn, Ga) und am Ende (Kr) der 4sp-Reihe auf Ni(001) und Fe(001), im Vergleich zu den entsprechenden Werten im Volumen, konnte experimentell nicht geprüft werden. Der Grund für das Scheitern der PAC-Messung von $^{79}\text{Rb}/^{79}\text{Kr}$ auf Ni(111) wird im Abdampfen der $^{79}\text{Rb}/^{79}\text{Kr}$ -Sonden von der Probenoberfläche während des Zerfalls vom Rubidium zum Krypton gesehen. Die schwache van-der-Waals-Bindung vermag den Rückstoß des Kerns beim Zerfall nicht abzufangen. Da Mavropoulos et al. [MSN98] Symmetrierniedrigung und reduzierte Koordinationszahl als Ursache für die Erhöhung der magnetischen Hyperfeinfelder der 4sp-Elemente auf Ni(001) und Fe(001) anführen, sollte ein ähnliches Verhalten der magnetischen Hyperfeinfelder bei den 5sp-Elementen zu erwarten sein. Die Messung der kombinierten Wechselwirkung von $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ als Adatom auf Ni(111), isoelektrisch zum 4sp-Element Zn, ergab ein magnetisches Hyperfeinfeld von $|B_{\text{hf}}| = 16.0(3)$ T im Vergleich zu $B_{\text{hf}} = -6.69(3)$ T im Volumen von Nickel [LKJ76]. Damit wurde erstmals ein magnetisches Hyperfeinfeld auf einer ferromagnetischen Oberfläche gemessen, das dem Betrag nach größer ist als im Volumen des gleichen Wirts. Die wichtigsten Meßergebnisse sind in der unten stehenden Tabelle zusammengefaßt.

System	Meßtemperatur [K]	Adsorbat- position	η	ν_Q [MHz]	$ V_{zz} $ [10^{17}Vcm^{-2}]	$ B_{\text{hf}} $ [T]
$^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Co(0001)	300	Adatom	0	84(2)	4.6(1)	2.2(2)
$^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Fe(001)	300	Adatom	0	61(3)	3.3(3)	6.1(3)
$^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Fe(001)	300	Stufenplatz	0.23(2)	175(4)	9.3(3)	10(1)
			0.93(2)	175(4)	9.3(3)	8.4(5)
$^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf Ni(111)	36	Adatom	0	20(2)	1.0(1)	16.0(3)

Das temperaturabhängige Verhalten des EFG von Selen auf einkristallinen Oberflächen unterschiedlicher Orientierung

Die von Granzer [Gra96] durchgeführten PAC-Messungen an $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf einkristallinen metallischen Oberflächen ergaben für Ni(001) und Pd(001) einen mit der Temperatur linear fallenden EFG während er auf der Ni(111)-Oberfläche mit wachsender Temperatur linear steigt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten PAC-Messungen an $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf Co(0001) und Pd(111) ergaben einen mit wachsender Temperatur linear steigenden EFG. Damit wird die Systematik, nach welcher der EFG des Selen Adatoms auf (001)-orientierten Oberflächen mit wachsender Temperatur linear fällt, während er auf (111)-orientierten Oberflächen mit wachsender Temperatur linear steigt, bestätigt. Rechnungen von B. Lindgren [Lin00] zur elektronischen Struktur des Se Adatoms auf Ni(001), Ni(111), Pd(001), Pd(111) und Co(0001) zeigen das Verhalten des EFG von Se in Abhängigkeit des Abstandes des Adatoms von der Substratoberfläche bei einer Temperatur von $T = 0$ K. Da in allen Experimenten die Temperaturabhängigkeit des EFG untersucht wurde, war es durch Extrapolation zu $T = 0$ K der linear angepaßten Meßdaten möglich, Theorie und Experiment zu vergleichen. Ein geschlossenes Bild ergibt sich, wenn man für Se auf (001)-orientierten Oberflächen ein negatives und auf (111)-orientierten Oberflächen ein positives Vorzeichen des EFG annimmt. Das Vorzeichen des EFG kann in einfachen PAC-Messungen nicht ermittelt werden. Bei Annahme des wechselnden Vorzeichen des EFG ergibt sich aus dem Vergleich der experimentellen Daten mit den Rechnungen, daß Se auf (001)-orientierten Oberfläche einen kleineren Abstand d_A zum Substrat hat als auf den entsprechenden (111)-orientierten Oberflächen. Dies ist aufgrund der dichteren Packung der (111)-Oberfläche plausibel. Die wichtigsten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

$^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ auf	$\nu_Q(0)$ [MHz]	d_S^1 [Å]	$d_A - d_S$ [Å]	d_A^2 [Å]
Ni(001)	-63(1) ³	1.76	-0.15(1)	1.61(1)
Ni(111)	87 ³	2.03	-0.01(1)	2.02(1)
Pd(001)	-113(1) ³	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)

Alle vorgestellten Messungen wurden in der UHV-Kammer ASPIC an der ISOLDE/CERN durchgeführt und waren Online-Experimente am Massenseparator GPS der ISOLDE. Die Experimente wurden im Rahmen einer CERN-Kooperation mit Uwe Georg und MarcDietrich von ISLODE/CERN durchgeführt.

¹ d_A = Abstand des Adatoms von der Substratoberfläche

² d_S = Abstand der Gitterebenen in dieser Richtung

³ [Gra96]

Ausblick

Sondenmethoden wie die PAC sind ein wertvolles Instrument zur Untersuchung lokaler elektronischer Strukturen. Im Zusammenspiel von Theorie und Experiment konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, daß für die magnetischen Hyperfeinfelder der *sp*-Elemente bei reduzierter Dimension der Einfluß der Symmetrie der Sondenumgebung entscheidend ist. Während Selen im Kontakt mit einer ferromagnetischen Oberfläche eine fast verschwindende Zustandsdichte der *s*-Elektronen an der Fermikante aufweist, ist sie beim Cd deutlich höher im Vergleich zu den *s*-Zustandsdichten dieser *sp*-Elemente im Volumen des Ferromagneten. Mit einem Hyperfeinfeld von $|B_{\text{hf}}| = 16$ T an der Ni(111)-Oberfläche ist Cd als PAC-Sonde ein guter Kandidat zur Untersuchung magnetischer Polarisation dünner Schichten nichtmagnetischer Metalle im Kontakt mit ferromagnetischen Substraten bzw. dünner ferromagnetischer Filme auf nichtmagnetischen Substraten. Hier sind Experimente an Pd-Filmen auf Ni bzw. Co-Filmen auf Pd denkbar. Der induzierte Magnetismus beim Pd auf Ni [Gra96], [Pot01] bzw. der erhöhte Magnetismus im Co auf Pd [OKK01] könnten somit schichtdickenabhängig untersucht werden.

Die Untersuchung der Hyperfeinwechselwirkung des Edelgases Krypton auf einer ferromagnetischen Oberfläche bleibt weiterhin eine experimentelle Herausforderung. Eine denkbare Lösung für ein Experiment wäre das zusätzliche Aufbringen von Krypton auf die mit den $^{79}\text{Rb}/^{79}\text{Kr}$ -Sonden präparierte Oberfläche. Das könnte durch das Einlassen hochreinen Kryptons in die UHV-Kammer bei einer Probertemperatur von $T < 40$ K erfolgen. Die Matrix der umgebenden *angefrorenen* Krypton-Atome könnte den Impuls vom Rückstoß beim Zerfall der Sonden aufnehmen und somit ein Desorbieren der Sondenatome verhindern. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung zwischen den Krypton-Atomen sollte die Wechselwirkung zwischen der Sonde und dem Substrat dominant sein. Die Untersuchung am Krypton wäre auch insofern interessant, da es einen starken Hinweis darauf gibt, daß sowohl das Mutterisotop Rubidium als auch Krypton auf Ni(111) den on-top-Platz einnehmen. Diese Vermutung resultiert aus einer Reihe von Strukturuntersuchungen an Alkalien wie K, Rb, Cs und Edelgasen wie Ar, Kr, Xe auf einkristallinen metallischen Oberflächen [ACL93], [SSH94], [DMG96], [DMG97], [Sou01], [SCD98], [NMe97], [SCD00], [PWN00]. Damit hätte man die Möglichkeit, die kombinierte Wechselwirkung an einem Atom mit einer *Quasi*⁴-Koordinationszahl 1 zu studieren. Es sei bemerkt, daß die Rechnungen von Mavropoulos et al. [MSN98] von der Einnahme eines Muldenplatzes ausgehen.

Neben der Untersuchung magnetischer Strukturen auf atomarer Skala konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß experimentelle Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit des EFG an Adatomen genutzt werden können, um Aussagen über Abstände von isolierten Atomen auf Substratoberflächen machen zu können. Mit der PAC-Methode hat man somit ein experimentelles Verfahren zur Verfügung, mit dem man im Unterschied zu SEXAFS Strukturuntersuchungen an Adsorbaten durchführen kann, bei denen zwischen den einzelnen Adsorba-

⁴ Die Koordinationszahl ist 1, wenn die Wechselwirkung zu den benachbarten Kr-Atomen vernachlässigt wird.

tatome keine Wechselwirkung auftritt. Ein interessantes Experiment mit der Sonde $^{77}\text{Br}/^{77}\text{Se}$ wäre die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des EFG auf einem dünnen Pd-Film auf Ni(001). Palladium wächst auf Ni(001) in einer Pseudo(111)-Struktur [c(16x2)-Struktur, dichtgepackt], mit vertikaler Korrugation [Pot98]. Die Gitterparameter einer zentrierten rechteckigen Einheitszelle sind ($2.66 \text{ \AA} \times 4.98 \text{ \AA}$) [Pot98]. Mit steigender Bedeckung ist die Pd-Schicht bestrebt, die Gitterabstände der Pd(111)-Einkristallobenfläche ($2.75 \text{ \AA}/4.76 \text{ \AA}$) anzunehmen [Pot98]. Da der EFG am Se auf Ni(001) mit steigender Temperatur linear fällt, er aber auf Pd(111) mit steigender Temperatur anwächst, wäre es interessant zu untersuchen, ab welcher Filmdicke der Übergang vom fallenden zum steigenden EFG einsetzt.

