

Teil B: Untersuchung der undekorierten Ni(111)-Oberfläche

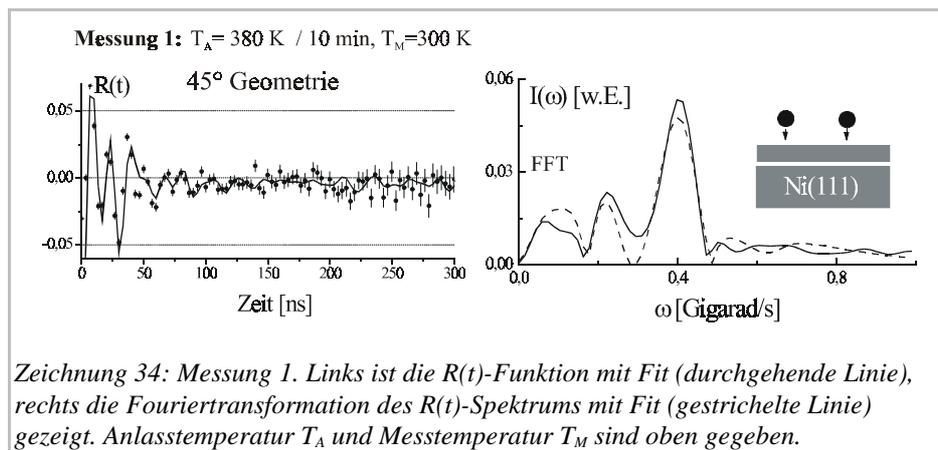
I Besprechung der PAC-Messungen

I.1 Auswertung der $R(t)$ -Spektren

Bei den hier behandelten Messungen lagen kombinierte elektrische Quadrupol- und magnetische Dipolwechselwirkungen vor, daher mußten *EFG* und *MHF* numerisch aus den $R(t)$ -Spektren (Formel {17} auf Seite 17) extrahiert werden. Um einen Einblick in diese Prozedur zu erhalten, wird in den folgenden Unterabschnitten die Auswertung der Messungen 1 und 2 (siehe Tabelle 2, Seite 36) vorgestellt. Die Auswertung erfolgt stellvertretend für die aller anderen *PAC*-Spektren.

1.1 Separation der Sondenfraktionen mit einheitlichen Hyperfeinparametern

In Zeichnung 34 befindet sich das bei Messung Nr. 1 aufgenommene Spektrum. Links ist die $R(t)$ -Funktion mit Fit (durchgehende Linie), rechts die Fouriertransformation (*FFT*) der $R(t)$ -Funktion (durchgehende Linie) mit Fit (gestrichelte Linie) gezeigt. Bevor das Spektrum aufgenommen wurde, wurde die bei 300 K mit $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ belegte Probe für 10 min auf $T_A=380$ K getempert.

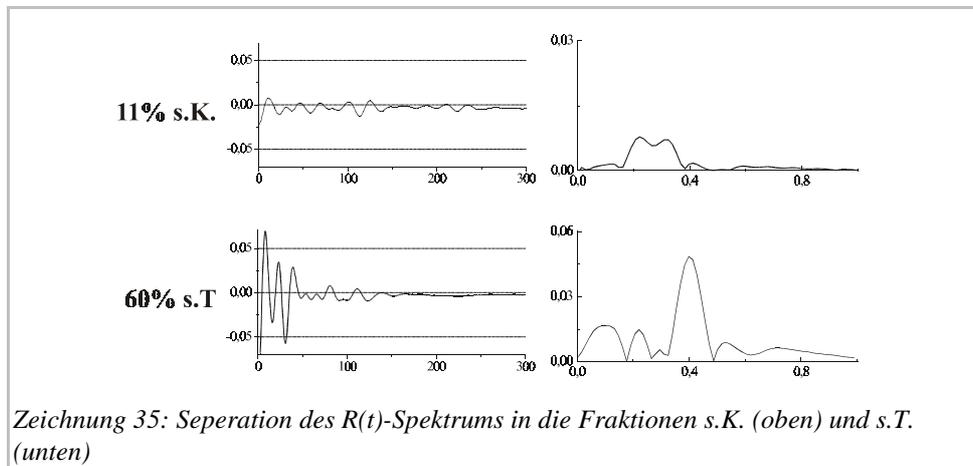


Das Spektrum beinhaltet Hyperfeinparameter³² dreier Sondenfraktionen. Die Fraktionen werden zunächst mit **s.T.** (35% der Sonden), **s.K.** (11% der Sonden) und **D** (54% der Sonden) bezeichnet.

Zeichnung 35 zeigt die separierten Fraktionen **s.T.** und **s.K.**. Jede dieser beiden Fraktionen rührt von einer Sondenpopulation mit einheitlicher Umgebung und damit einheitlichen Hyperfeinparametern her. Die **s.T.**-Fraktion weist eine dreimal stärkere (Gauss-) Dämpfung auf als die **s.K.**-Fraktion. Das magnetische Hyperfeinfeld der **s.T.**-Fraktion war mit $|B_{hf}|=6.2(3)$ T trotz Dämpfung korrekt bestimmbar. Die übrigen 54% der Sonden (Fraktion **D**) zeigen eine so stark gedämpfte Wechselwirkung, daß die Hyperfeinparameter unbestimmbar bleiben.

32 ω^ℓ , η , Winkel des *EFG* zur Probe, ω^D , Winkel des *MHF* zum *EFG*, Dämpfung, prozentualer Anteil

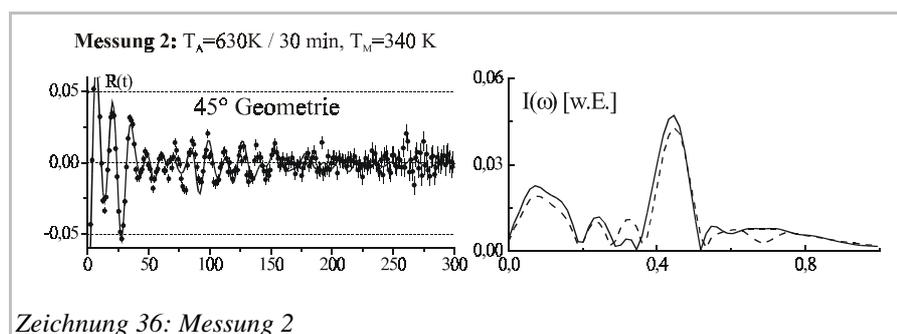
Das Spektrum der Fraktion **s.K.** liegt etwas unterhalb der Nulllinie. Eine solche Verschiebung des Spektrums tritt immer dann auf, wenn die Richtung des **EFG** in der Detektorebene von der 45° -Geometrie (Zeichnung 33, Seite 32) abweicht.



1.2 Dämpfung

- Starke Dämpfung deutet auf Sondenplätze mit stark uneinheitlicher Umgebung, wie Fehlstellen und starke Gitterverzerrungen in unmittelbarer Nähe hin. Dies führt zu einer Überlagerung vieler stark unterschiedlicher Hyperfeinfrequenzen, so daß diese nicht mehr ermittelbar sind. Dieser Fall trifft auf die Fraktion **D** zu.
- Mittlere bis leichte Dämpfung rührt von leichten Störungen wie Ecken, Kanten und anderen Strukturunterschieden in der näheren Umgebung der Sonde her, die zu Fraktionen mit leicht unterschiedlichen Hyperfeinparametern führen. Die Sonden der **s.T.**-Fraktion befinden sich demnach auf Plätzen mit leicht unterschiedlicher Umgebung. Die Hyperfeinparameter bleiben meist bestimmbar, weisen aber größere Fehler auf.
- Geringe Dämpfung spricht für Sondenplätze mit einheitlicher Umgebung. Die **s.K.** - Fraktion ist demnach gut ausgeheilt.

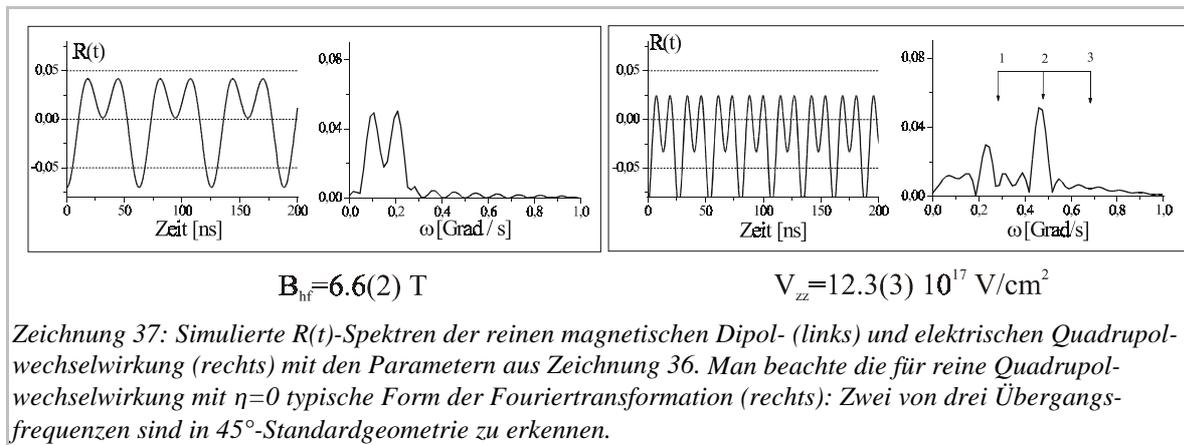
Ursache für die Dämpfung sind hier Texturen der Oberfläche. Daß es sich nicht um einen Relaxationseffekt handelt, erkennt man, wenn man die Probe für 30 min auf 630 K tempert (Messung 2). Hierdurch wird die Umgebung der **s.T.**-Fraktion ausgeheilt. Es ergibt sich das Spektrum einer ausschließlichen **s.T.**-Fraktion (40%) mit einer dreimal schwächeren Dämpfung als vor dem Tempern (Zeichnung 36). Die stärker gedämpfte Terrassenfraktion in Zeichnung 35 (unten) besitzt ein kleineres $|V_{zz}|$ als die schwächer gedämpfte in Zeichnung 36. $|V_{zz}|$ ist somit ebenfalls von der Textur abhängig.



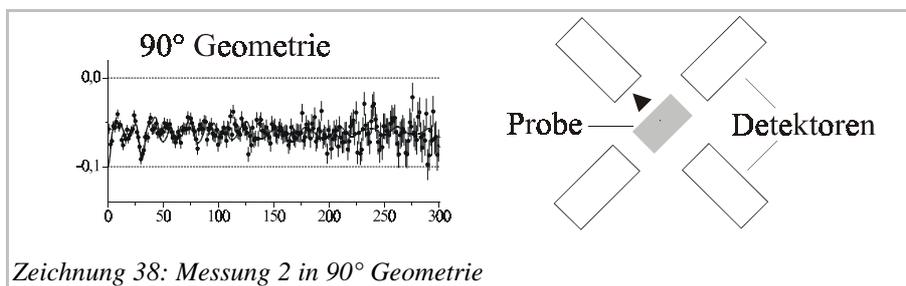
Der Unterschied zwischen den **MHF** der substitutionellen Terrassenplätze aus Messung 1 ($|B_{hf}|=6.2(3)T$ bei $300 K$) und Messung 2 ($|B_{hf}|=6.6(3)T$ bei $340 K$) ist nicht auf die unterschiedliche Meßtemperatur zurückzuführen, sondern auf die Tatsache, daß hier das **MHF** zweier leicht unterschiedlicher Adsorptionsplätze gemessen wurde, was auch an den unterschiedlichen $|V_{zz}|$ -Werten erkennbar ist. Die Zuordnung der Sondenfraktionen zu einer definierten geometrischen Umgebung wird ab Seite 37 erläutert.

1.3 Separation der kombinierten Wechselwirkung

Für die **s.T.**- Fraktion ist in Zeichnung 37 die Separation der kombinierten Wechselwirkung in die magnetische Dipol- und die elektrische Quadrupolwechselwirkung gezeigt (Zeichnung 37). Der **EFG** liefert die dominierende Frequenz.



Zur Verifizierung der ermittelten Hyperfeinparameter kann die Messung in einer von der 45° -Standardgeometrie abweichenden Detektorstellung wiederholt werden. Bei kombinierter Wechselwirkung wird die Richtung des **EFG** oft parallel zur Achse eines Detektors gedreht, so daß der Anteil der Dipolwechselwirkung gegenüber der Quadrupolwechselwirkung deutlich verändert wird. In Zeichnung 38 ist exemplarisch Messung 2 in 90° -Detektorgeometrie dargestellt.



Es ergibt sich ein völlig anderes Spektrum als in 45° -Standardgeometrie. Nach dessen Auswertung unter Berücksichtigung der Drehung des Laborsystems ergeben sich allerdings die gleichen Hyperfeinparameter wie in 45° -Standardgeometrie.

1.4 Aufstellung der gemessenen $R(t)$ -Spektren

Die $R(t)$ -Spektren sind im folgenden zusammen mit der Kristallpräparation und der Separation in die Fraktionen aufgeführt. Die Fraktionen werden zunächst mit einer Abkürzung versehen und im nächsten Abschnitt realen Adsorptionsplätzen zugeordnet.

Nr.	oben: Präparation Fraktionen	unten:	Spektrum
1	<ol style="list-style-type: none"> Aufbringen der $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ - Sonden bei 300 K auf Ni(111) Tempern der Probe auf 380 K für 10 min Abkühlen und Messung bei 300 K <ul style="list-style-type: none"> 11% s.K. 35% s.T. 		
2	<ol style="list-style-type: none"> Tempern des obigen Kristalls für 20 min auf 500 K, und für 30 min auf 630 K Messung bei 340 K <ul style="list-style-type: none"> 40% s.T. 		<p>auch von J. Voigt [Voi90b] gemessen</p>
3	<ol style="list-style-type: none"> Aufbringen von $^{111m}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$ bei 230 K auf Ni_v(111) Tempern für 10 min auf 250K Messung bei 230 K <ul style="list-style-type: none"> 22% f.E. 17% f.. 		
4	<ol style="list-style-type: none"> Aufbringen von $^{111m}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$ auf Ni_v(111) bei 180 K Tempern für 10 min auf 200 K Messung bei 180 K <ul style="list-style-type: none"> 8% f.E. 20% f.K. 		
5	<ol style="list-style-type: none"> Belegung der Ni(111)-Oberfläche bei 35 K mit $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ Messung bei 36 K <ul style="list-style-type: none"> 40% f.T. 		

Tabelle 2: Präparation des Ni(111)-Kristalls, gemessene $R(t)$ -Spektren sowie Separation in die Fraktionen.

Fazit: Es konnten die Fraktionen f.T., f.K., f.E., s.K., s.T. aus den $R(t)$ -Spektren extrahiert werden. Bei diesen Fraktionen handelt es sich um Adsorptionsplätze der Cd-Atome mit einer wohldefinierten Umgebung auf der Ni-Oberfläche.

I.2 Identifizierung der Adsorptionsplätze

2.1 Vorgehensweise

In dieser Arbeit wurde der elektrische Feldgradient zur Identifizierung der Adsorptionsplätze der Sonden auf der Oberfläche herangezogen. Jeder Platz verfügt über seinen eigenen speziellen Parametersatz, den Betrag des **EFG**, den Asymmetrieparameter und die Orientierung des **EFG** relativ zum Laborsystem $(|V_{zz}|, \eta, \alpha, \beta, \gamma)$. Die in der unmittelbaren Umgebung der Sonde erzeugte Ladungsdichte und damit der **EFG** ist für *Cd* in Kontakt mit Übergangsmetallen in erster Linie von der Anzahl und Lage der nächsten Nachbarn (Koordinationszahl) abhängig.

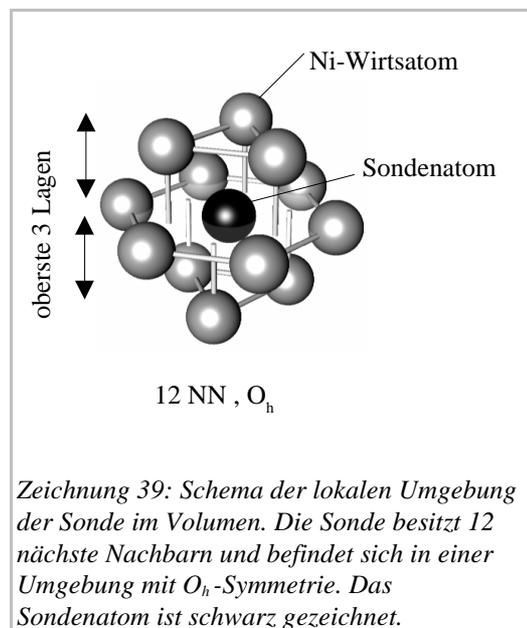
- In der Vergangenheit wurden Messungen des **EFG** am $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf den Oberflächen verschiedener unmagnetischer Einkristalle durchgeführt, so am *Cu(111)* von T. Klas und R. Fink et al. [KIF88], *Cu(001)* von R. Fink et al. [FinD89] und T. Klas [Kla87], *Ag(111)* und *Ag(001)* von R. Wesche [Wes88] und R. Fink et al. [FiW90].
- Besonders interessant für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen am *Ni* ist *Pd*, da *Pd* isoelektronisch zu *Ni* ist und im Teil C dieser Arbeit ultradünne *Pd*-Schichten auf *Ni* untersucht werden. Es wurden Sondenplätze von $^{111m}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$ und $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf *Pd(111)*-, *Pd(554)*- und *Pd(556)*-Einkristallen von E. Hunger [Hun89] sowie $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf *Pd(001)* von R. Fink [Fin93] untersucht.
- Einige Adsorptionsplätze von $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ und $^{111m}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$ auf *Ni(111)* und *Ni(001)* wurden bereits von J. Voigt [Voi90b] und H. Granzer [Gra96] identifiziert.

Die Zuordnung der in dieser Arbeit gemessenen **EFG** zu den Adsorptionsplätzen erfolgte durch Vergleich mit diesen Messungen.

2.2 Darstellungsweise

Die Adsorptionsplätze werden in den folgenden Tabellen nacheinander besprochen, wobei von größerer zu kleinerer Koordinationszahl bzw. Zahl nächster Nachbarn (*NN*) der Sonde vorgegangen wird. Zur Illustration der lokalen Sondenumgebung werden Schemata wie in Zeichnung 39 angegeben. Die Anzahl nächster Nachbarn und die Symmetriegruppe sind ebenfalls eingetragen.

Außerdem werden der Wirtskristall (*Ni* oder *Pd*), die gemessenen Hyperfeinparameter des **EFG**, die Anlasstemperatur T_A und die Meßtemperatur T_M und das **MHF** aufgelistet. An die Probe wurden keine äußeren Magnetfelder angelegt, weswegen nur der Betrag $|B_{hf}|$ gemessen werden konnte.

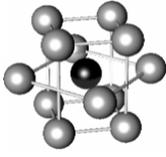


Zeichnung 39: Schema der lokalen Umgebung der Sonde im Volumen. Die Sonde besitzt 12 nächste Nachbarn und befindet sich in einer Umgebung mit O_h -Symmetrie. Das Sondenatom ist schwarz gezeichnet.

Um ein kontinuierliches Bild zu erhalten, werden die zum Kontext gehörenden früheren Messungen am *Ni* und *Pd* anderer Autoren ebenfalls aufgeführt. In der letzten Spalte befindet sich entweder die Nummer der Messung dieser Arbeit oder die Referenz.

2.3 Das magnetische Hyperfeinfeld von Cd im Ni-Volumen ...

...ist bereits seit den 1960er Jahren bekannt. Eine Zusammenstellung experimenteller Daten findet man bei G.N. Rao [Rao85]. Von J. Voigt [Voi90b] wurde der Gitterplatz am $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ in Ni-Folien nachgemessen und genauer bestimmt.

Lokale Umgebung	Wirt	$ V_{zz} $ [10^{17} V/cm 2]	η	α, β, γ [$^\circ$]	T_A [K]	T_M [K]	B_{hf} [T]	Ref.
 12 NN, O_h	Ni-Volumen	0	-	-	1400	0 ³³	-7.18(1)	Voi90b
		0	-	-	-	300	-6.69(3)	Rao85

Eine Erhöhung der effektiven Koordinationszahl über 12 NN hinaus kann realisiert werden, indem die auf einem Volumen-Gitterplätzen befindlichen Cd-Sonden einem hohen Druck ausgesetzt werden, was zu einer Kontraktion des Gitters führt. Experimente dieser Art gab es bereits. Auf sie wird in der Diskussion eingegangen.

2.4 Sondenplätze mit den Koordinationszahlen 10 und 11 ...

...auf Oberflächen herzustellen ist denkbar, aber schwer zu realisieren. Eine andere Möglichkeit ist die kontrollierte Herstellung von Leerstellen (Vakanzen) in der Nachbarumgebung einer im Ni-Volumen befindlichen Sonde. Für Cd in Ni wurde ein Gitterplatz mit einer Vakanz (11 NN) oder mit zwei Vakanzen (10 NN) noch nicht erzeugt. Allerdings gelang die Herstellung eines relaxierten Trivakanzplatzes mit einer effektiven Koordinationszahl von 8-9 [Hoh77]. Näher wird in der Diskussion darauf eingegangen.

2.5 Die Fraktion s.T. ...

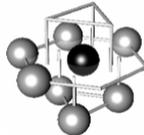
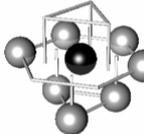
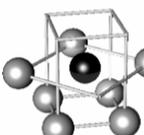
...aus Messung 1, 2 wurde dem substitutionellen Terrassenplatz zugeordnet (Atom 12 in Zeichnung 21, Seite 23). Die Hyperfeinparameter dieses Platzes wurden von J. Voigt [Voi90b] genauer untersucht. Sie wurden im Rahmen dieser Arbeit nochmals gemessen.

Lokale Umgebung, oben (111) unten (001)	Wirt	$ V_{zz} $ [10^{17} V/cm 2]	η	α, β, γ [$^\circ$]	T_A [K]	T_M [K]	$ B_{hf} $ [T]	Ref.
 9 NN, C_{3v}	Pd(111)	10.2 (15)	0.00 (5)	0, 0, 0	>370	300	-	Hun89
	Ni(111)	11.4 (3)	0.00 (5)	0, 0, 0 (8)	300-750	0 ³³	6.65 (9)	Voi90b
		12.3 (3)	0.00 (5)	0, 0, 0 (8)	630	340	6.6 (2)	Nr. 2
11.3 (3)	0.00 (5)	0, 0, 0 (8)	380	300	6.2 (3)	Nr. 1		
 8 NN, C_{4v}	Pd(001)	8.1 (12)	0.16 (3)	0, 0, 0	300-800	78	-	Fin93
	Ni(001)	8.2 (2)	0.00 (5)	0, 0, 0	470	300	3.5 (4)	Gra96
8.2 (13)		0.00 (5)	0, 0, 0	200-880	0 ³³	3.8 (1)	Voi90b	

33 Von J. Voigt [Voi90b] wurden die Werte für $|B_{hf}|$ auf eine Temperatur von 0 K extrapoliert.

2.6 Die Fraktion s.K. ...

...aus Messung 1 wurde dem substitutionellen Kantenplatz zugeordnet (Atome 9-10 in Zeichnung 21, Seite 23). Zwischen *fcc*- und *hcp*-Platz konnte nicht unterschieden werden.

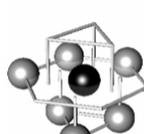
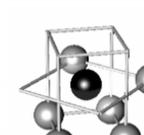
Lokale Umgebung, oben (111) unten (001)	Wirt	$ V_{zz} $ [10^{17} V/cm ²]	η	α, β, γ [°]	T_A [K]	T_M [K]	$ B_{hf} $ [T]	Ref.
 7NN, fcc-Platz, C _{1s}	Pd(111)	8.0 (12)	0.95 (5)	+/-10 (10), 20 (10), 0	250 - 400	230	-	Hun89
	Ni(111)	7.3 (2)	0.72 (6)	-, 20 (10), -	380	300	4.1 (5)	Nr. 1
 7NN, hcp-Platz, C _{1s}								
 7NN, C _{1s}	Pd(001)	7.9 (12)	0.87 (5)	-	300-450	78	-	Fin93
	Ni(001)	7.3 (2)	0.6 (2)	-, 35 (8), -	470	300	3.9 (4)	Gra96

2.7 Der substitutionelle Eckenplatz ...

...wurde nicht beobachtet (Atom 11 in Zeichnung 21, Seite 23).

2.8 Die Fraktion f.E. ...

...aus Messung 3, 4 wurde dem freien Eckenplatz zugeordnet (Atom 8 in Zeichnung 20, Seite 22).

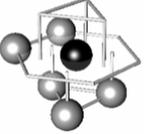
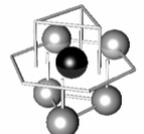
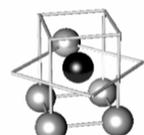
Lokale Umgebung, oben (111) unten (001)	Wirt	$ V_{zz} $ [10^{17} V/cm ²]	η	α, β, γ [°]	T_A [K]	T_M [K]	$ B_{hf} $ [T]	Ref.
 6 NN, C ₁	Pd(111)	6.7 (4)	0.25 (5)	+/-30 (10), 35 (10), 0	80 - 320	80	-	Hun89
	Ni _v (111)	6.1 (2)	0.30 (5)	+/-18 (8), 32 (8), 0 +/-20 (20), 20 (10), 0	250 200	230 180	0.8 (3) 1.0 (6)	Nr. 3 Nr. 4
 6 NN, C _{1s}	Pd(001)	-	-	-	-	-	-	-
	Ni(001)	6.0 (2)	0.30 (3)	-, 12 (5), -	120-250	0 ³²	0.45 (30)	Voi90b

32 Von J. Voigt [Voi90b] wurden die Werte für $|B_{hf}|$ auf eine Temperatur von 0 K extrapoliert.

Für den freien Eckenplatz auf $Ni_V(111)$ wäre eigentlich ein Azimutwinkel α von $0(5)^\circ$ zu erwarten (vgl. Zeichnung 17, Seite 18), wobei $\pm 5^\circ$ die Orientierungsgenauigkeit auf dem Probenträger ist. Allerdings lassen die Fehlergrenzen der gefundenen α auch diesen Wert zu. Die Parameter $|V_{zz}|$, β , η genügen jedoch durch Vergleich mit den übrigen Messungen zu einer eindeutigen Identifizierung des Sondenplatzes. Der von J. Voigt [Voi90b] gefundene Cd -Adsorptionsplatz auf $Ni(001)$ wurde pauschal als Stufenplatz interpretiert. Die Größe des von J. Voigt ermittelten EFG und Asymmetrieparameters deuten im Vergleich zum hier gemessenen freien Eckenplatz auf $Ni_V(111)$ ebenfalls auf einen freien Eckenplatz hin, ebenso die Tatsache, daß der Kristall um etwa 1° sowohl in $[110]$ als auch in $[1\bar{1}0]$ verschnitten war.

2.9 Die Sondenfraktion f.K. ...

...aus Messung 3, 4 wurde dem freien Kantenplatz zugeordnet (Atome 6, 7 in Zeichnung 20, Seite 22).

Lokale Umgebung, oben (111) unten (001)	Wirt	$ V_{zz} $ [10^{17} V/cm 2]	η	$\alpha, \beta, \gamma [^\circ]$	T_A [K]	T_M [K]	B_{hf} [T]	Ref.
 5NN, fcc-Platz, C_{1s}	Pd(111)	7.1 (4)	0.25(5)	+/-5(5), -55 (10), 90	80-300	80	-	Hun89
	$Ni_V(111)$	6.7 (2)	0.26(8)	+/-35(20), -38(10), 90 +/-40(25), -48(8), 90	250 200	230 180	3.9 (4) 4.3 (3)	Nr. 3 Nr. 4
 5NN, hcp-Platz, C_{1s}								
 5NN, C_{1s}	Pd(001)	6.8 (11)	0.33 (4)	-	250	78	-	Fin93
	Ni(001)	-	-	-	-	-	-	-

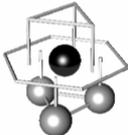
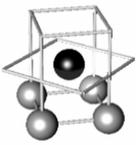
Zwischen *fcc*- und *hcp*-Platz konnte nicht unterschieden werden. Die Unterschiede in den Azimutwinkeln α zwischen den Messungen dieser Arbeit und [Hun89] sind auf die unterschiedliche Orientierung der vizinalen Kristalle zurückzuführen (auch in Punkt 2.8.).

2.10 Der freie äußere Eckenplatz ...

...mit 4 NN wurde nicht beobachtet (Atom 5 in Zeichnung 20, Seite 22).

2.11 Die Sondenfraktion f.T. ...

...aus Messung 5 wurde dem freien Terrassenplatz zugeordnet (Atome 1-4 in Zeichnung 20, Seite 22). Diese Messung wurde gemeinsam mit A. Weber [Web01] durchgeführt.

Lokale Umgebung, oben (111) unten (001)	Wirt	$ V_{zz} [10^{17} \text{ V/cm}^2]$	η	$\alpha, \beta, \gamma [^\circ]$	$T_A [K]$	$T_M [K]$	$ B_{\text{Hf}} [T]$	Ref.
 3 NN, C_{3v}	Pd(111)	0.4 (1)	0.1(1)	0, 0, 0	< 120	80	-	Hun89
	Ni(111)	1.0 (1)	0.1(1)	0, 0, 0 (15)	36	36	16.0 (3)	Nr. 5 mit Web01
 4 NN, C_{4v}	Pd(001)	2.8 (5)	0.05(5)	0, 0, 0	78	78	-	Fin93
	Ni(001)	0.27 (3)	0.1(1)	0, 0, 0	77	77	7.3 (2)	Voi90b

Auffällig ist, daß die *EFG* für die freien Terrassenplätze des *Cd* auf *Ni(001)*, *Ni(111)*, *Pd(001)* und *Pd(111)* stark differieren. Eine Diskussion dieses Phänomens wird an dieser Stelle nicht durchgeführt, da allein aus der Tatsache, daß der *EFG* um eine Größenordnung kleiner ist als auf den substitutionellen Terrassenplätzen, sowie sein Winkel und Asymmetrieparameter und die Präparation nahelegen, daß es sich wirklich um eine freien Terrassenplatz handelt.

Anhand des $R(t)$ -Spektrums von Messung 5 konnte eindeutig entschieden werden, daß es sich *nicht* um einen Platz mit zweizähliger Symmetrie (C_{2v}) handelt. Der Anisotropieparameter η sollte bei einem Brückenplatz außerdem von null verschieden sein. Aus diesem Grund ist von einem Mulden- oder On-top-Platz auszugehen. Der Muldenplatz erscheint dabei am wahrscheinlichsten. Ob es sich um einen *hcp*- oder einen *fcc*-Muldenplatz handelt, konnte nicht entschieden werden.

2.12 Die Richtung der Hyperfeinfelder:

Die Richtung des magnetischen Hyperfeinfeldes hinsichtlich des *EFG* war in allen Fällen mit gebrochener Oberflächensymmetrie schwer zu bestimmen. Den besten Fit für ψ erreicht man für Werte zwischen 80° und 130° (siehe Zeichnung 17, Seite 18). Für χ existieren mehrere gute Fits mit unterschiedlichen Winkelsätzen, die das magnetische Hyperfeinfeld nur innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen schwanken lassen. Die Richtung der magnetischen Hyperfeinfeldes für *Cd* auf Terrassenplätzen war leichter zu bestimmen. Sie liegt stets in der Ebene senkrecht zum *EFG*.