

Einleitung

Viele Kenntnisse über Gegenstände gewann der Mensch durch Kontakt mit der Oberfläche. Er sah die Farbe von Gegenständen und unterschied sie tastend. Heutzutage ist weitergehende Information über Oberflächen in der Industrie von Nutzen (z.B.: bei chemischen Prozessen wie Oxidation oder Katalyse). Nicht nur Forschungsmethoden und Kenntnisse über die Prozesse an der Oberfläche und deren Abläufe werden zunehmend komplizierter, sondern auch die Komplexität und die Anspruchsvielfalt der Forschungsaufgaben geht in eine aufwendigere Richtung: Neue Forschungsmethoden werden entwickelt, die die Oberfläche von einem anderen Gesichtspunkt aus betrachten und wahrnehmen lassen. In diesem Zusammenhang ist auch die Untersuchung magnetischer Oberflächen, Grenzflächen und dünner magnetischer Filme ein wichtiger Forschungsbereich.

Die Forschungen auf diesem Gebiet haben seit etwa 20 Jahren ein zunehmendes Interesse erweckt, nicht zuletzt wegen der Relevanz bei der Herstellung neuer Speichermedien in der Datenverarbeitungsindustrie. So dauerte es nur knapp 15 Jahre von der Entdeckung der *Giant-Magnetic-Resistance* bis zur Anwendung in Lese- und Schreibköpfen bei der Festplattenherstellung. Zu den experimentellen Errungenschaften und Erkenntnissen kommen große Fortschritte in der theoretischen Beschreibung solcher Systeme vor allem durch das Potential leistungsfähiger Rechner. Dies erlaubt den Vergleich zwischen Theorie und Experiment und fördert das Verständnis für Oberflächeneigenschaften sowie der dort ablaufenden Prozesse.

Es gibt verschiedene Verfahren, um magnetische Eigenschaften von Oberflächen, Grenzflächen oder dünnen Filmen experimentell zu untersuchen. Die meisten von ihnen beruhen auf der spinpolarisierten Streuung, der Absorption oder Emission ein- bzw. ausgestrahlter Photonen, Elektronen oder Neutronen. In diesem Zusammenhang seien hier die Methoden SP-LEED¹, SP-EELS², MCXD³, SP-EXAFS⁴ und ASRPES⁵ genannt. Einige der Methoden erreichen Monolagenauflösung. Das direkte Abbildungsverfahren des STM⁶ lässt sich durch entsprechende Präparation der STM-Spitze und der zu untersuchenden Probe zu hochauflösenden Verfahren wie

¹ Spin Polarized Low Energy Electron Diffraction

² Spin Polarized Electron Energy Loss Spectroscopy

³ Magnetic Circular X-Ray Dichroism

⁴ Spin Polarized Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy

⁵ Angle- and Spin-Resolved Photoemission Spectroscopy

⁶ Scanning Tunneling Microscopy

SP-STM⁷ oder BEEM⁸ zur Untersuchung kleinster ferromagnetischer Strukturen an Oberflächen anwenden. Bei der Messung magnetischer Momente und der magnetischen Anisotropie kommen integrale Methoden zum Einsatz, welche die Magnetisierung der gesamten Probe oder größerer Bereiche messen und daher kaum Orts- oder Monolagenauflösung bieten können. Zu diesen Verfahren zählen MOKE⁹, TOM¹⁰, und Resonanzmethoden wie FMR¹¹ oder NMR¹². Ein hervorragendes Werkzeug zur Untersuchung von Struktur, elektronischer und magnetischer Wechselwirkung im Monolagen- bzw. Submonolagenbereich stellt die Verwendung von nuklearen Sonden dar. Sie hat mehrere Vorteile gegenüber den oben genannten Verfahren. Bei dieser Methode werden der *elektrische Feldgradient* (EFG) (siehe **Kap. 1.1 und 2.3**) und das *magnetische Hyperfeinfeld* (B_{hf}) (siehe **Kap. 1.2 und 2.2**) am Sondenkernort simultan gemessen. Gewöhnlich ist die Wechselwirkung zwischen EFG und B_{hf} mit den Kernmomenten kurzreichweitig, so dass man durch sie Informationen über die nächste Umgebung des eingebauten Sondenatoms erhält. Bei den verwendeten Sonden handelt es sich um radioaktive Isotope (Radio-Tracer), welche die Information über Hyperfeinwechselwirkung in Form einer charakteristischen Abstrahlung bei ihrem Zerfall übermitteln. Hier erkennt man einen weiteren Vorteil: Das Signal und damit die Information gibt das Atom von sich aus, eine Anregung von außen ist nicht notwendig. Diese Sonden können im **Ultra**hochvakuum (UHV) an verschiedenen Positionen der zu untersuchenden Probe und auf der Oberfläche kontrolliert eingebaut werden. Eine kurze Übersicht der Meßmethoden zur Untersuchung von Hyperfeinwechselwirkungen findet man in **Kap. 1**.

In dieser Arbeit wurden magnetische Eigenschaften der Oberfläche eines *Ni*-Einkristalls, ultradünner *Pd*-Schichten auf der *Ni*-Oberfläche sowie ultradünner *Ni*-Schichten auf der *Pd*-Oberfläche untersucht. *Ni* ist ein *3d*-Element und verfügt als freies Atom über eine unvollständig gefüllte d^8 -Schale. *Ni* gehört zu den *3d*-Übergangsmetallen, es ist unterhalb der Curie-Temperatur ferromagnetisch. *Pd* zählt zu den *4d*-Übergangsmetallen, ist aber paramagnetisch. Da sich *Pd* aber leicht polarisieren lässt, sind die magnetischen Eigenschaften an der *Ni/Pd*-Grenzfläche und insbesondere die magnetische Polarisierung ultradünner *Pd*-Schichten in Kontakt mit *Ni* seit langem Gegenstand der Forschung.

⁷ Spin Polarized Scanning Tunneling Microscopy

⁸ Ballistic-Electron Emission Microscopy

⁹ Magneto-Optic Kerr Effect

¹⁰ Torsion Oscillating Magnetometry

¹¹ FerroMagnetic Resonance

¹² Nuclear Magnetic Resonance

Zur Untersuchung der beschriebenen magnetischen Systeme wurde eine nukleare Sondenmethode angewendet - die PAC^{13} -Spektroskopie (Ein kurzer Einblick in die PAC-Methode findet sich in **Kap. 2.**). Bei der PAC-Spektroskopie wird die Wechselwirkung der radioaktiven Kerne einzelner, meistens isolierter, Atome (*Sonden*) mit ihrer lokalen Umgebung betrachtet. Es wird der elektrische Feldgradient (*EFG*) und das magnetische Hyperfeinfeld (B_{hf} oder *MHF*) am Ort des Sondenkerns gemessen. Hierzu beobachtet der Experimentator die Winkelkorrelation der beim radioaktiven Zerfall der Sondenkerne emittierten γ -Strahlung. Bei der PAC ist eine wesentlich geringere Anzahl von Sondenatomen für die Messung nötig als für viele der übrigen nuklearen Methoden, weswegen sich die PAC-Spektroskopie für Oberflächenuntersuchungen mit atomarer Auflösung besonders gut eignet. Als nukleare Sonden dienten in dieser Arbeit $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ und $^{111m}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$. *Cd* und *In* sind *sp*-Elemente, und sie besitzen als freie Atome eine unvollständig gefüllte *p*-Schale. Sie weisen kein atomares magnetisches *d*-Moment wie *Ni* auf und eignen sich daher verhältnismäßig gut zur Erfassung der magnetischen Eigenschaften ihrer Umgebung in Form des transferierten magnetischen Hyperfeinfelds. *Cd* und *In* haben aufgrund ihrer Bindungslängen einen Gitterparameterunterschied gegenüber *Ni* von 16% bzw. 23%.

Die Untersuchung magnetischer Systeme mittels radioaktiver Sonden betreibt man bereits seit den 1960er Jahren. Im relativ jungen Gebiet der Oberflächenphysik wendet man sie allerdings erst seit 1982 an. Das erste PAC-Oberflächenexperiment wurde auf dünnen (111)-orientierten Indiumfilmen mit ^{111}In als Sondenatom durchgeführt [Körner 82]¹⁴. Die Sonden wurden zusammen mit inaktivem Indium in verschiedenen Schichtdicken, teilweise weniger als eine Monolage, auf die Oberfläche aufgedampft. Die Experimente zeigten, dass ein wohldefinierter Oberflächenfeldgradient am Sondenort in der ersten Monolage vorhanden ist, und dass sich die PAC besonders eignet, Schichtwachstum und Diffusionsvorgänge auf der Oberfläche zu untersuchen [Körner 83] [Körner 84]. Können die ^{111}In -Isotope trägerfrei, also ohne inaktives Indium oder Beigaben anderer Elemente, aufgedampft werden, können Sonden präpariert werden, die sich isoliert auf der Oberfläche befinden. Ein solches trägerfreies Aufbringen radioaktiver Isotope wurde erstmals auf In(111)-Filmen durchgeführt, und zwar zur Untersuchung von Interdiffusion und Grenzflächen-Phasenbildung an dünnen In-Cu-Filmen [Wesche 84], [Keppner 85], [Keppner 86].

¹³ **P**erturbed **A**ngular **C**orrelation

¹⁴ von G. Schatz – Forschungs-Gruppe, Konstanz

Die Fähigkeit, isolierte ^{111}In -Sondenatome auf Oberflächen aufbringen zu können, ermöglicht eine allgemeine Anwendbarkeit der PAC-Methode auf Experimente an Oberflächen, die andere chemische Eigenschaften als die Sonde selber aufweisen können. In ersten Oberflächenexperimenten dieser Art wurden die Sonden auf (100)-orientiertem epitaktisch gewachsenen Cu-Filmen aufgebracht [Klas 86], [Voigt 86].

Die nächsten systematischen Experimente mit Cu-, Ag- und Pd- Einkristallen ermöglichten es, eine Methode für die Definition von Absorptionsplätzen und von Diffusionsschritten (**Kap. 2.6**) von ^{111}In und ^{111m}Cd auf metallischen Oberflächen zu entwickeln. ([Klas 87]¹⁵ [Hunger 89]¹⁶ [Klas 89] [Hunger 90], [Fink 90] [Hunger 90a])¹⁷.

Die gesamte gesammelte Erfahrung auf nicht magnetische Metallen nutzend, begann Voigt mit der Erforschung magnetischer Eigenschaften (**Kap. 1.2**) ferromagnetischer Ni(100)-Einkristalle [Voigt 90] [Voigt 90b]. Als er auf die Probleme bei den theoretischen Berechnungen der zu erwartenden B_{hf} in verschiedenen Positionen des Sondenatome stieß, begann er weitere Experimente mit Ni-Dünnschichten auf Cu-Einkristallen, wobei ^{111}In nur die Terrassenposition einnahm [Voigt 90c], [Voigt 91].

Die nächste Etappe waren Untersuchungen anderer Paare ferromagnetisch /nichtmagnetischer Metalle: Pd-Ni mit der Sonde $^{100}\text{Pd}/^{100}\text{Rh}$ in einer neuen UHV-Kammer „ASPIC“ [Seeger 93]¹⁸. Man kann sagen, dass der Staffelstab der PAC-Oberflächen- und Grenzflächen-Messungen an die Forschungs-Gruppe von H.H. Bertschat in Berlin weitergereicht wurde.

Seitdem wurde eine Reihe von Forschungsarbeiten an Oberflächen von Ferromagneten durchgeführt ([Granzer 96], [Bertschat 97], [Pötzger 98], [Bertschat 98], [Weber 01])¹⁹. K. Pötzger systematisierte schließlich frühere Ergebnisse von Voigt zusammen mit seinen Messungen und auch mit zu diesem Zeitpunkt neuesten theoretischen Berechnungen [Mavropoulos 98] und postulierte eine Arbeitshypothese, nach der das magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} am Cd-Kern eine monoton fallende Funktion der Koordinationszahl sei [Pötzger 01], [Pötzger 02]. Diese Hypothese anwendend, untersuchte K. Pötzger auch die Oberflächen von Pd-Schichten auf Ni-Einkristallen .

Zusammenfassend scheint nun die PAC-Methode nach 19 Jahren zu systematischen und erfolgreichen Ergebnissen in den magnetischen Oberflächen-Untersuchungen auf atomaren Niveau beizutragen. Zwei Jahre nach den Ergebnissen von Pötzger stellte Mavropoulos in

¹⁵ von Forschungs-Gruppe G. Schatz, , Konstanz

¹⁶ E. Hunger - von H. Haas – Forschungs-Gruppe, Berlin

¹⁷ Dass sind natürlich nicht alle Arbeiten zu diesem Zeitpunkt

¹⁸ von Forschungs-Gruppe H.H. Bertschat, Berlin

seiner theoretischen Arbeit [Mavropoulos 03] das positive Vorzeichen des Hyperfeinfeldes bei der Koordinationszahl $NN = 5$ des Cd auf Ni, das von Potzger postuliert werden war, in Frage.

Aus der Analyse der Experimente von K. Potzger folgte indirekt, dass die induzierten magnetischen Eigenschaften der Cd-Atome auf ferromagnetischen Ni-Oberflächen weitgehend von der lokalen Symmetrie unabhängig sind und von der Anzahl der nächsten Ni-Nachbarn, der Koordinationszahl NN abhängen (**Kap. 4.1.1**). Dieses Dominieren der Abhängigkeit von der Koordinationszahl im Gegensatz zu der Abhängigkeit von der lokalen Symmetrie wurde in **Kap. 4.1.1** auf verschiedenen orientierten Oberflächen bei den konstanten Koordinationszahlen mit der PAC-Spektroskopie studiert. Nach Veröffentlichung der experimentellen Ergebnisse [Prandolini 04] wurde eine neue Rechnung der magnetischen Hyperfeinfelder von S. Cottenier [Bellini 04] vorgestellt. In dieser Arbeit wurden auch Voraussagen für die Vorzeichen der Magnetfelder verschiedener Konfigurationen der Sondenumgebung gemacht, die sich von den Vorzeichen bei Mavropoulos unterscheiden. Teilweise wird diese Fragestellung durch die hier vorgestellten Experimente geklärt (**Kap. 4.1.2**), wobei ein externes Magnetfeld im Zusammenspiel mit einer $135^\circ/45^\circ$ -Detektorgeometrie erfolgreich verwendet wurde. Diese Geometrie ermöglicht die Bestimmung des Vorzeichens von magnetischen Hyperfeinfeldern. Für magnetischen Hyperfeinfelder B_{hf} für die Positionen $NN = 9$, $NN = 7$ und $NN = 6$ wurden negative Vorzeichen festgestellt.

Als Fortsetzung der Arbeit von K. Potzger über die Erforschung der Polarisation von Pd-Schichten auf Ni-Einkristallen wurde ein neues Experiment durchgeführt (**Kap. 4.2**). Es wurden Experimente mit Radio-Tracern in Pd-Schichten auf Ni-Einkristallen erfolgreich wiederholt und Experimente durchgeführt, in denen die Cd-Atome in der zweiten Pd-Monolage auf Ni durch eine dritte oder mehrere Pd-Lagen bedeckt wurden. Alle bestimmbar Parameter für die entsprechenden Positionen wurden zudem sehr präzise ermittelt. Das negative Vorzeichen des B_{hf} für diese Position wurde mit Hilfe des oben erwähnten externen Feldes mit $135^\circ/45^\circ$ -Detektorgeometrie festgestellt. Es wurde der Wert für das Hyperfeinfeld an dieser Position mit $B_{hf} = -1,3(3)$ T im Gegensatz zu den Wert von Potzger $|B_{hf}| = 2,9(2)$ T [Pozzger 01] bestimmt.

Vor dem Hintergrund des Nachprüfens theoretischer Modelle zur Erforschung der Makroparameter magnetisch dünner Schichten wurde ein Experiment auf dem Gebiet der

¹⁹ Dass sind nicht alle Arbeiten zu diesem Zeitpunkt

Dünnschichtmagnetisierung mit oberflächennormaler Orientierung [Manzhur 05] durchgeführt. Das in **Kap. 4.3.1** vorgestellte Experiment ergab, dass die ^{111}mCd – Sonde bei der Temperatur von 40 K auf einer 2 ML Ni-Schicht - aufgedampft auf Pd (001) - einen Adatomplatz einnimmt, und die Orientierung des magnetischen Hyperfeinfeldes der ^{111}mCd -Adatome einen Winkel von 50° zur Oberflächennormalen aufweist. Das Ergebnis lässt sich durch die magnetische Anisotropie erklären.

Zum Abschluss dieser Arbeit wurde eine Pilotserie von Grenzflächen – Experimenten durchgeführt. In **Kap. 4.3.2** wird gezeigt, dass ^{111}In -Sondenatome auf Pd-Einkristallen nicht durch aufgedampfte dünne Ni-Schichten diffundieren, wenn sie bestimmte Terrassenpositionen (NN = 8 und NN = 9) innehatten. Diese Messung wurde bei einer Temperatur von $T = 257$ K auf Pd(001) und bei $T = 80$ K für Pd(111) durchgeführt. Allerdings sind EFG und B_{hf} für die hier erhaltene „Langsamfraktion“ nicht eindeutig bestimmt, weil die kombinierte Wechselwirkung nicht eindeutig in EFG- und B_{hf} –Anteile aufgespaltet werden konnte.

Nach der Beschreibung der experimentellen Techniken werden die drei erwähnten Themenkomplexe in dieser Arbeit näher erörtert.