

1. Das magnetische Hyperfeinfeld und der elektrische Feldgradient

1.1. Vorteile der Methode der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation

Die rasanten technischen Entwicklungen und Tendenzen in der Industrie für Speichermedien und deren Anwendungen führen dazu, dass sich die Speicherdichte für magnetische Speichermedien von Jahr zu Jahr verdoppelt. Bis jetzt wurde nur eine Methode für das Erhöhen der Speicherdichte benutzt: Miniaturisierung der geschriebenen Spur im Speichermedium. Aber dies kann nicht unendlich weitergeführt werden, d.h. die Miniaturisierung ist limitiert. Eine Vergrößerung der Speicherdichte kann erreicht werden, wenn man die Magnetisierung aus der Ebene in die Senkrechte klappen kann. Zum Erreichen dieses Ziels sind Kenntnisse über die Struktur und der magnetischen Eigenschaften auf atomarem Niveau nötig.

Im folgenden Abschnitt wird kurz auf den Gegenstand der Forschung im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingegangen, auf die magnetischen Hyperfeinfelder und elektrischen Feldgradienten an isolierten Atomen, die in Kontakt mit Ferromagneten stehen. Als Ferromagnet wird Nickel benutzt. *Ni* ist ein *3d*-Element und verfügt als freies Atom über eine unvollständig gefüllte *d*-Schale. Des weiteren werden Schichten von Palladium und Pd-Einkristalle benutzt. *Pd* zählt wie *Ni* zu den Übergangsmetallen, ist aber paramagnetisch. *Pd* lässt sich durch *Ni* relativ leicht polarisieren und bildet mit *Fe* sehr große magnetische Momente (giant moments). Die magnetischen Eigenschaften der *Ni/Pd*-Grenzfläche und insbesondere die magnetische Polarisierung ultradünner *Pd*-Schichten in Kontakt mit *Ni* sind seit langem Gegenstand der Forschungen der Festkörperphysik.

Unter einer Vielzahl von experimentellen Untersuchungsmethoden in der Festkörperphysik bilden Hyperfeinmethoden, die einen Festkörper auf kleinste lokale Strukturen untersuchen, eine eigene Klasse. Die bekanntesten unter ihnen sind die Spektroskopie der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (**p**erturbed **a**ngular **c**orrelation PAC), die Kernspinresonanz-Methode (**n**uclear **m**agnetic **r**esonance NMR), die Mößbauer-Spektroskopie, die Spektroskopie der gestörten Winkelverteilung (**p**erturbed **a**ngular **d**istribution PAD) sowie die Methode der Kernorientierung (**l**ow **t**emperature **n**uclear **o**rientation LTNO). Sie basieren alle auf der Beobachtung elektrischer und magnetischer Hyperfeinwechselwirkungen zwischen den Kernmomenten spezifischer Sondenatome und den elektrischen bzw. magnetischen Feldern, die durch die unmittelbare Nachbarschaft der Sondenatome im Festkörper erzeugt werden. Solche am Kernort des Sondenatoms vorliegenden Felder können unter anderem durch Valenzelektronen, Elektronen aus dem Leitungsband, durch Nachbaratome, Ionen oder

Defekte in der Umgebung verursacht werden. Die hohe Empfindlichkeit der Meßmethoden gepaart mit einer geringen notwendigen Anzahl von Sondenatomen, stellen ein ideales Werkzeug für die Untersuchung struktureller, elektronischer und dynamischer Eigenschaften der Wirtsatome, isolierter Fehlstellen bzw. Fehlstellen-Defektkomplexen auf atomarer Skala dar. Unter den oben erwähnten Methoden zur Untersuchung der Hyperfeinwechselwirkung nimmt die PAC-Spektroskopie aus folgenden Gründen einen besonderen Platz ein [Lerf 87a]:

1. Die zu untersuchenden Proben können sehr klein sein (Probenmaterial von 1mg bis 100 mg ist ausreichend.)
2. Die Empfindlichkeit der Methode ist unabhängig von der Temperatur (Es gibt keinen Debye-Waller-Faktor wie in der Mößbauer-Spektroskopie, bzw. keinen Boltzmann-Faktor wie in der NMR und LTNO).
3. Die Methode ist unempfindlich auf mechanische Erschütterungen (im Gegensatz zur Mößbauer-Spektroskopie)
4. Prinzipiell sind kein äußeres magnetisches Feld bzw. kein Hochfrequenzfeld nötig wie beispielsweise in der NMR-Spektroskopie
5. In der Regel können schwache nukleare Quadrupolwechselwirkungen besser als in der Mößbauer-Spektroskopie aufgelöst werden.
6. Die erforderliche Menge an radioaktiven Sondenatomen ist um Größenordnungen kleiner als in der Mößbauer-Spektroskopie oder in der NMR-Spektroskopie. (Eine Zahl von 10^{10} - 10^{12} Sondenatomen ist für die PAC ausreichend)
7. PAC-Sondenatome stellen eine wertvolle Komplettierung nutzbarer Elemente zu anderen Hyperfeinmethoden dar.

Auch einige Nachteile der PAC-Methode sollen nicht unerwähnt bleiben. Mit dieser Methode ist es nicht möglich (im Gegensatz zu STM, beispielsweise), die Position des Sondenatoms direkt zu bestimmen. Es sind auch keine Elektronenkonfigurationen (wie in ASRPES) direkt messbar. Die gemessenen Parameter, also das magnetische Hyperfeinfeld und der elektrische Feldgradient am Kernort der Sonde, sind „indirekte“ Parameter, die nur mit Mühe Zugang zu den Grundparametern wie die elektrische Ladungsverteilung, die Spinverteilung oder die Bindungslängen in Kristall erlauben. In neuerer Zeit wird dieser Nachteil teilweise durch den Einsatz von ab-initio Rechenprogrammen aufgewogen.

1.2 Der elektrische Feldgradient (EFG)

Der elektrische Feldgradient (EFG) entsteht durch eine nicht-kubische Anordnung der elektrischen Ladungen um das Sondenatom herum. Konsequenterweise ist der EFG an einem Kern in kubischer Umgebung gleich Null. Der elektrische Feldgradient an den Sondenatomen kann als ausgezeichneter "Fingerabdruck" für die Struktur der Umgebung dienen.

Der elektrische Feldgradient berechnet sich aus den zweiten Ableitungen des elektrischen Potentials $\varphi(\mathbf{r})$ nach der Ortskoordinaten und ist ein spurloser symmetrischer Tensor zweiter Stufe. Er ist definiert durch

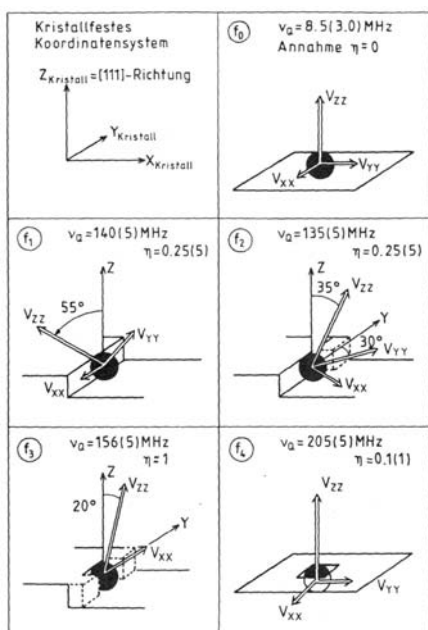
$$V_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \Delta \varphi(\mathbf{r}_0)$$

Ein solcher Tensor lässt sich im Hauptachsensystem vollständig durch zwei Parameter beschreiben. Man wählt hierfür seine z-Komponente V_{ZZ} und eine Größe, welche die Symmetrie des Feldgradienten beschreibt, den Asymmetrieparameter η :

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$$

Das Hauptachsensystem wird ferner so gewählt, dass $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$ gilt; wodurch sich ein eingeschränkter Wertebereich für η ergibt:

$$1 \geq \eta \geq 0$$



Zur vollständigen Charakterisierung des Tensors sind noch drei weitere Parameter nötig. Man wählt dazu die drei Eulerschen Winkel, die in Abb. 2.4_1 gezeigt sind und durch Drehungen der Hauptachsen des Tensors in gewisse Kristallrichtungen definiert sind. Für die verschiedenen Positionen von Cd auf der Oberfläche eines Pd-Einkristalls hat Hunger [Hunger 89] Parametersätze angegeben, die in den folgenden Abbildungen veranschaulicht werden.

Abb. 1.2_1: Winkeldefinition zur Beschreibung des Elektrischen Feldgradienten nach Hunger. (aus [Hunger 89])

Die z-Komponente V_{zz} wird als Maß für die Stärke des Feldgradienten verwendet.

Da der elektrische Feldgradient durch die zweite Ableitung des Potentials $\phi(\mathbf{r})$ nach dem Ort definiert wird, ist er eine sehr kurzreichweitige Größe. Befinden sich die Sonden in einer einheitlichen Umgebung, so werden sie durch den charakteristischen Feldgradienten dieser Umgebung gekennzeichnet. Nach der Präparation können Sondenatome verschiedene Positionen auf der Oberfläche oder im Volumen einnehmen. Die V_{zz} -Komponente steht bei Adatomen und bei Atomen in der Terrasse senkrecht zur Kristalloberfläche, und η ist gleich Null. In anderen Fällen, beispielsweise in oder an atomaren Stufen, kann ein Feldgradient vorliegen, dessen V_{zz} -Komponente schräg zur Kristalloberfläche steht (Abb. 1.2_1). Somit kann man aus der Stärke der V_{zz} -Komponente und der Richtung die Position des Sondenatoms ableiten. Welche Positionen vom Sondenatom schließlich eingenommen wird, hängt von der Präparation, d.h. im wesentlichen von der Temperatur ab (Kap. 2.6).

Es ist wichtig, nicht nur die Präparationstemperatur zu messen, sondern auch die Messtemperatur zu beobachten, weil die Sondenatome, die sich bereits in einer festen Position befinden, verschiedene V_{zz} -Werte bei verschiedenen Messtemperaturen aufweisen. So verläuft beispielsweise die V_{zz} -Komponente für die substitutionelle Terrassenposition von Cd auf einem Ni(111)-Einkristall (Präparationstemperatur 750 K) mit der Messtemperatur wie folgt [Voigt 90b]:

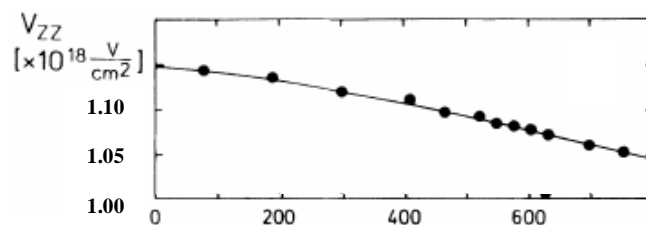


Abb. 1.2_2: Temperaturabhängigkeit des Feldgradienten V_{zz} vom substitutionellen Terrassenplatz des Cd auf Ni(111) [Voigt 90b].

Die Identifikation des Absorptionsplatzes des Sondenatoms durch den Feldgradienten kann mit Hilfe von temperaturabhängigen Messungen geschehen. Diffusionsprozesse der Sonden und Wirtsatome, die durch Erhöhen der Temperatur angeregt werden, können zu einer Besetzung anderer Absorptionsplätze führen, die wiederum andere Feldgradienten aufweisen. Somit kann man, wie in den Abbildungen 2.6_3 bis Abb. 2.6_9 gezeigt, über Diffusionsexperimente den „Fingerabdruck“ V_{zz} für unterschiedliche Absorptionsplätze erhalten. Eine andere und wünschenswerte Form der Platzidentifizierung ist das Zusammenspiel von Theorie und Experiment. Hier wird das Ergebnis aus dem Experiment mit Modellrechnungen verglichen.

Das theoretische Verständnis der elektrischen Feldgradienten in Metallen und somit auch auf Metalloberflächen ist bisher noch nicht zufriedenstellend. Selbst für ein relativ einfaches System wie die substitutionelle Terrassenposition von Cd auf Ni(111) ($\eta = 0$) ergibt das Experiment:

$$V_{ZZ} = 11.4 (3) \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2 \text{ (T = 0K) [Voigt 90b] bzw. } 12.3 (3) \cdot 10^{17} \text{ (T = 300K) V/cm}^2 \text{ [Potzger 01]}$$

Die Theorie dagegen berechnet:

$$V_{ZZ} = 16.5 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2 \text{ (T = 0K) [Lindgren 02] bzw.}$$

$$10.8 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2 \text{ (nichtrelaxiert) und } 13.0 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2 \text{ (relaxiert) (T = 0K) [Bellini 04a]}$$

Hier erkennt man, dass zum gegenwärtigen Zeitpunkt gerade das Experiment wichtigen Anschluss für die Weiterentwicklung theoretischer Modelle liefert. Kann man Berechnungen bekannter Fälle durch Vergleich mit experimentellen Ergebnissen Vertrauen schenken, werden sie ein wertvolles Mittel zur Identifizierung von Struktur und Dynamik der Sonden an den Grenzflächen.

1.3 Das magnetische Hyperfeinfeld (B_{hf})

Eine Messung der Hyperfeinwechselwirkung erlaubt indirekt die magnetischen Makro-Eigenschaften zu erforschen, z.B. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (Abb. 1.3_1) oder Magnetisierungsrichtung (Kap. 4.2)

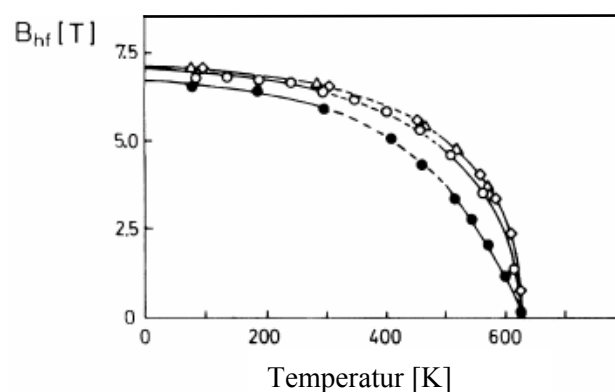


Abb. 1.3_1: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes von Cd auf Ni [Voigt 90b]. ^{111}In / ^{111}Cd -Sondenatome in Terrassenposition auf Ni(111)-Einkristall – gefüllte Punkte, bedeckt durch 3,5 ML Ni – offene Punkte, im Ni-Kristall – Rauten.

Abb. 1.3_1 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeld von Cd auf verschiedenen Plätzen auf und in Ni [Voigt 90b]. Die gemessenen Felder folgen mit geringen Abweichungen der Kurve der spontanen Magnetisierung von Ni.

Das magnetische Hyperfeinfeld am Kernort wird durch die Wechselwirkung des Kernes mit den Momenten der ihn umgebenden Elektronen erzeugt. Für s -Elektronen, die kein orbitales Moment besitzen, ist die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung die bestimmende Größe. Das Feld berechnet sich aus der Differenz der Besetzung der Unterzustände folgendermaßen:

$$B_{hf}(\vec{r} = 0) = \frac{8\pi}{3} \mu_0 \mu_B \int_{E_A}^{E_F} \rho_{\uparrow}(0, E) - \rho_{\downarrow}(0, E) dE$$

Im Falle von Bandstrukturen werden die Zustandsdichten am Kernort, die entsprechend der Spinrichtung aufgespalten sind, $\rho_{\uparrow}(0, E)$ und $\rho_{\downarrow}(0, E)$, zur Abschätzung des magnetischen Hyperfeinfeldes benutzt.

Einzelne Elektronen können sehr hohe Felder am Kernort erzeugen, z.B: das $1s$ -Elektron in Mn: $2,5 \cdot 10^5$ T. Die Felder reduzieren sich jedoch durch die Kompensation der Spinrichtungen beider $1s$ -Elektronen im Falle des Mn zu -3 T [Freeman 65]. Die Fermi-Kontakt-Felder können negativ oder positiv sein. Wenn ein Bahnmoment in der Elektronenhülle vorhanden ist, äußert sich dieses durch ein stark in Erscheinung tretendes positives Hyperfeinfeld am Kernort. Bahnmomente werden in der Regel im Kristall unterdrückt (quenching). Sie können aber, z. B. durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung und das Kristallfeld, z.B. an Oberflächen, wie XMCD-Messungen zeigen, wieder stärker hervortreten.

Die magnetischen Hyperfeinfelder von sp -Elementen auf substitutionellen Plätzen in Fe, Co und Ni werden ausschließlich auf die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung der s -Leitungselektronen zurückgeführt [Kanamori 81]. Die Beiträge der p -Elektronen spielen nur für die Feldgradienten eine Rolle. Die Rechnungen von Kanamori liefern Niveaudichten für die spinaufgespaltenen Bänder, die sich durch eine Vertiefung (Fano-dip) in bindende und antibindende Zustände separieren lassen. Auf Grund der Wechselwirkung mit dem d -Band des Nickel liefern die bindenden Zustände ein negatives Hyperfeinfeld. Dieses überwiegt am Anfang der jeweiligen Serie der sp -Elemente im Periodensystem der Elemente, also bei Cu, Zn oder Ag, Cd.

Ein positives Hyperfeinfeld entsteht durch die sukzessive Besetzung des $\rho_{\uparrow}(0, E)$ -Bandes unterhalb der Fermi-Kante. Mit Fortschreiten zu schwereren Elementen der jeweiligen Serie wird auch das $\rho_{\downarrow}(0, E)$ -Band besetzt, was zu einer Kompensation führt und das magnetische Hyperfeinfeld schließlich positiv werden lässt. Dieses Verhalten ist in Abb. 1.3_2 illustriert,

wobei sich die berechneten Hyperfeinfelder durch die von Kanamori berechneten Niveaudichten erklären lassen.

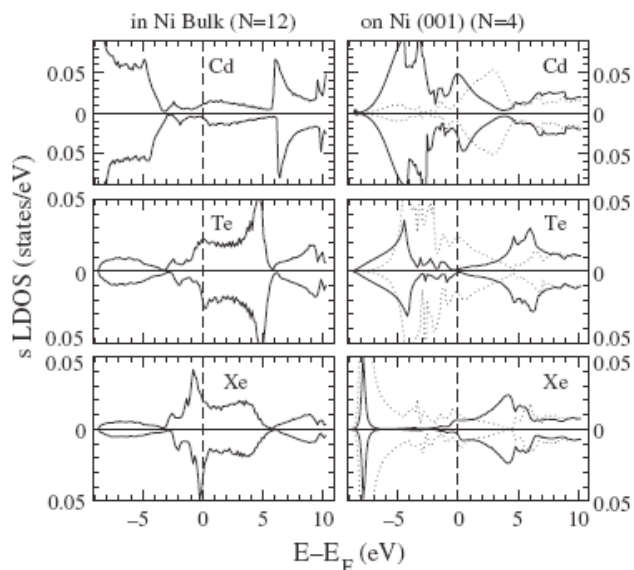


Abb. 1.3_2: Die spin-aufgelöste Zustandsdichte der s -Elektronen: s LDOS der Cd-, Te- und Xe- Fremdatome in Ni-Volumen (links) und auf Ni (001) (rechte, volle Kurven). Für die Adatome wird die p_z LDOS auch durch punktierte Kurven gezeigt; für Te und Xe ist die p_z LDOS mit dem Faktor 0.5 multipliziert. In jedem Graphen ist die LDOS für spin up über der Null-Linie und für spin down unterhalb der Null-Linie dargestellt.
Abb. aus [Mavropoulos 03]

Die Veränderung der Zustandsdichten für Adatome ist in Abb. 1.3_2 dargestellt. Hier sind die Ergebnisse der Rechnung zu den Zustandsdichten der s - und p_z -Elektronen von Mavropoulos [Mavropoulos 03] für Cd, Te und Xe-Adatome auf Ni(001) (NN = 4) den Zustandsdichten an den Fremdatomen im Kristall (NN = 12) gegenübergestellt. Bei Te tritt der Unterschied besonders deutlich zu Tage: Die für NN = 12 ein breites Band bildende Zustandsdichte der s -Elektronen zerfällt für das Adatom mit NN = 4 in zwei durch etwa 10 eV getrennte Teile. Diese Doppelstruktur in den Zustandsdichten ist bei Cd relativ zur Fermienergie bei höheren Energien angesiedelt als bei Te, während die Struktur für Xe bei tieferen Energien liegt. Auch für Adatome ergibt sich das magnetische Hyperfeinfeld aus der Differenz der Besetzung in den spinaufgespalteten Unterbändern.

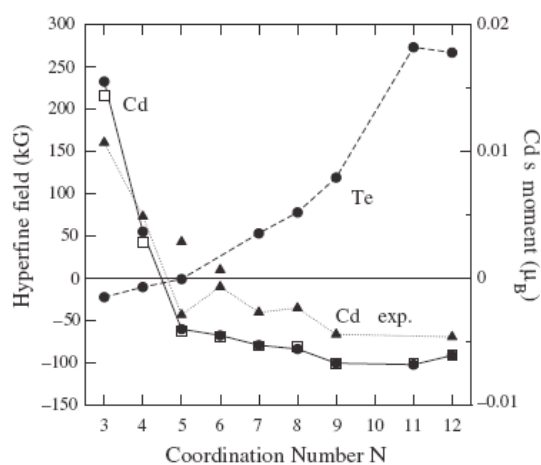


Abb. 1.3_3: Die errechnete Koordinationszahlabhängigkeit des B_{hf} für Cd (volle Linie, volle Kreise) und Te (gestrichelte Linie) als Sondenatome auf Ni. Die Dreiecke entsprechen den experimentellen Werten für Cd auf Ni [Potzger 01].

Durch Berechnung der Bänder für die jeweiligen Positionen der Fremdatome auf der Ni-Oberfläche kommt Mavropoulos [Mavropoulos 03] zu den Voraussagen für die Magnetfelder, die in Abb. 1.3_3 gezeigt sind. Mavropoulos stellt in bestimmten Fällen eine klare Korrelation zu den Koordinationszahlen fest. Besonders spektakulär ist das Verhalten des Elementes Te, das in der Mitte der Periode steht. Sein Feld fällt monoton bei der Reduzierung der Koordinationszahl ab. Es stellt sich die Frage, ob die Koordinationszahl der einzige bestimmende Parameter für die magnetischen Hyperfeinfeldern ist. Anders als Mavropoulos lassen Bellini et al. [Bellini 04] Gitterrelaxationen in den Berechnungen zu und erhalten zum Teil stark von den bisherigen Voraussagen abweichende Felder. Für $NN = 5$ und $NN = 4$ wird bei Cd sogar ein Vorzeichenwechsel postuliert.

Bei Bellini et al. wird der Kristall aus „Zellen“ zusammengesetzt, deren Größe und Form auch einen Einfluss auf die Größe des Hyperfeinfeldes haben. Somit sind als weitere Parameter die Schichtdicke des Ferromagneten und eventuelle laterale Inselbildung (lateral confinement) zu beachten. Nicht unwichtig könnte auch die Symmetrie der Anordnung der Ni – Atome um das Fremdatom herum sein.

Zur Bestimmung des Vorzeichens der magnetischen Hyperfeinfeldern muss ein externes Magnetfeld angelegt werden. Das am Kernort gemessene Feld B_{total} setzt sich dann aus verschiedenen Magnetfeldern zusammen:

$$\vec{B}_{total} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_{dip} + \vec{B}_{HF}$$

wobei \vec{B}_{ext} - das äußere magnetische Feld (Kap. 4.2) und

\vec{B}_{dip} - die Summe aller dipolaren magnetischen Felder ist, die von den Kristallatomen aus der Umgebung des Kernes stammen. Das Problem liegt nun darin, dass eine traditionelle Berechnung von \vec{B}_{dip} aus einer Lorentzkugel [Schatz 97] für die Oberfläche nicht anwendbar ist. Allerdings ist \vec{B}_{dip} normalerweise im Verhältnis zu dem gemessenen B_{hf} klein (z.B. für Ni ist \vec{B}_{dip} nur ungefähr 0,2 T), so dass bei Anlegen eines starken externen Magnetfeldes der Fehler, der durch die Unsicherheit bei der Abschätzung von \vec{B}_{dip} entsteht, weniger ins Gewicht fällt.

\vec{B}_{HF} - ist das, wie schon dargelegt, von der nächsten elektronischen Umgebung des Atoms resultierende magnetische Hyperfeinfeld.

Für die richtige Interpretation des experimentell gemessenen B_{hf} -Wertes im Verhältnis zu makroskopischen Parametern des gesamten magnetischen Systems ist die Zusammenarbeit mit theoretischen Gruppen sehr wichtig. Für eine detaillierte Beschreibung der Berechnungsmodelle können theoretische Arbeiten [Mavropoulos 98], [Lindgren 02], [Mavropoulos 03], [Bellini 04] und [Bellini 04a] herangezogen werden.

