

4. Messergebnisse und Interpretation

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse der PAC-Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, vorgestellt und interpretiert.

4.1. Untersuchung magnetischer Eigenschaften des Systems Cd auf Ni-Oberflächen mit radioaktiven Cd-Sondenatomen

Im Jahre 2001 wurden die Beträge der gemessenen magnetischen Hyperfeinfelder von Cd-Atomen für verschiedene Positionen und Koordinationszahlen im Kontakt mit Ni-Oberflächen ([Rao85], [Voigt91], [Granzer96]) von [Pötzger 01] systematisiert. Die Korrelation zwischen den Feldern und den Koordinationszahlen, die von Pötzger postuliert wurde, ist in Abb. 4.1_1 dargestellt.

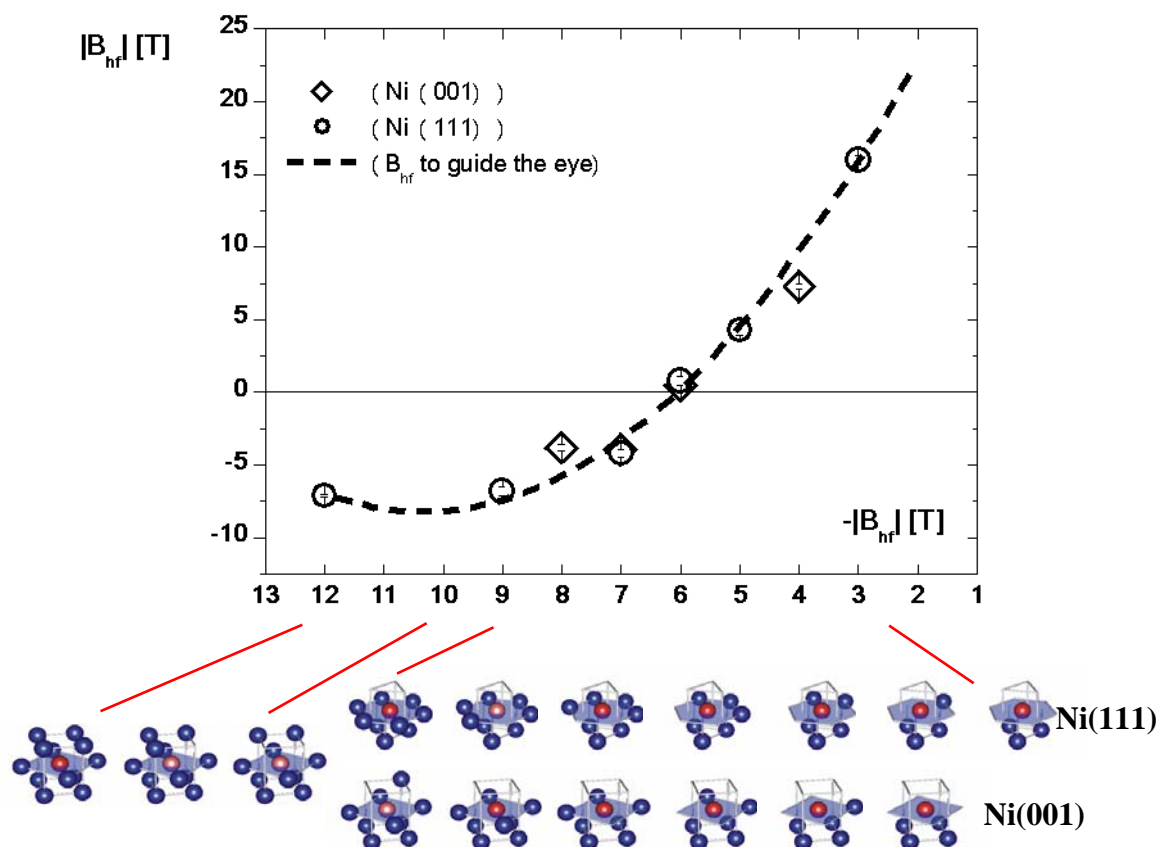


Abb. 4.1_1: Koordinationszahlabhängigkeit des $|B_{hf}|$ von Cd auf Ni
(Graphik aus [Pötzger 01])

In Abb. 4.1_1 (unten) sind verschiedene Konfigurationen von Cd-Probentomen mit nächsten Ni-Nachbaratomen dargestellt, aus denen die Koordinationszahlen (NN) ersichtlich werden. Als Koordinationszahl wird die Anzahl der nachbarschaftlichen Atome genommen, die sich

im Modell harter Kugeln in einem vergleichbaren Abstand befinden. Zwei Fragen sollen in diesem Zusammenhang gestellt werden:

1) Sind Werte für das magnetische Hyperfeinfeld bei verschiedenen Konfigurationen der nächsten Ni-Nachbaratome (Ni(111) oder Ni(001)) im Fall $NN = 7$ und $NN = 6$ zufälligerweise gleich und welche Rolle spielt die Symmetrie?

Um diese Frage zu beantworten wurde eine Messung durchgeführt, die in Kap. 4.1.1 vorgestellt ist.

2) Können Messungen des Vorzeichens von B_{hf} für die oben dargestellten Fälle von Cd-Ni-Konfigurationen den Trend des Hyperfeinfeldes, wie in Abb. 4.1_1 gezeigt, bestätigen? Zur Beantwortung dieser Frage wurden mehrere Messungen (Kap. 4.1.2) durchgeführt.

4.1.1. Symmetrieabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes

Bis zum Jahr 2004 wurde die Abhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes bei *sp*-Elementen auf Ni-Oberflächen von dem eingenommenen Gitterplatz weder in experimentellen Arbeiten ([Pötzger 02]) noch in der Theorie ([Mavropoulos 98], [Mavropoulos 03]) direkt untersucht.

Laut Mavropoulos [Mavropoulos 03] dominiert der Fermi-Kontakt-Term bei der Ausbildung des B_{hf} , hervorgerufen durch die induzierte Valenzelektronenpolarisation des Sondenatoms, bei der lokalen *sd*-Hybridisierung mit dem lokalisierten *d*-Band der nächsten Ni-Nachbaratome. Die induzierten magnetischen Eigenschaften entstehen unter dem Einfluss einer kleinen Zahl von Ni-Atomen, die direkt in die *sd*-Hybridisierung miteinbezogen sind. Es wurde eine Korrelation zwischen der Koordinationszahl NN und dem magnetischen Hyperfeinfeld für Cd gefunden und für andere *sp*-Elemente vorausgesagt. Es ist jetzt nötig, dass der Einfluss der Symmetrie und der geometrischen Struktur auf die magnetischen Eigenschaften des Sondenatoms durch Veränderung der Kristallorientierung geprüft wird, ohne dass die Koordinationszahl geändert wird. Die Untersuchung zur Symmetrieabhängigkeit magnetischer Eigenschaften der Cd-Sondenatome auf Ni-Einkristalloberflächen sollte sich bei $NN = 4$ besonders deutlich zeigen. Die Koordinationszahl $NN = 4$ kann entweder für die Adatom-Position auf dem Muldenplatz von Ni(001) [Pötzger 02] oder für das Sondenatom auf dem Muldenplatz von Ni(111), das

zusätzlich in Verbindung mit nur einem Ni-Atom einer Stufe der folgenden atomaren Lage des Films steht, erhalten werden. Beide Fälle weisen eine deutlich unterschiedliche lokale Geometrie auf.

Die ^{111}In -Atome wurden auf die Oberfläche eines Ni(111)-Einkristalls aufgebracht. Um die eben beschriebene Konfiguration zu erhalten, wurde ein Einkristall mit dem vizinalen Schnitt (Schnittwinkel von 2.8° , Abb. 4.1.1_1) gewählt, der eine große Zahl von Stufen an der Oberfläche aufweist (1:20).

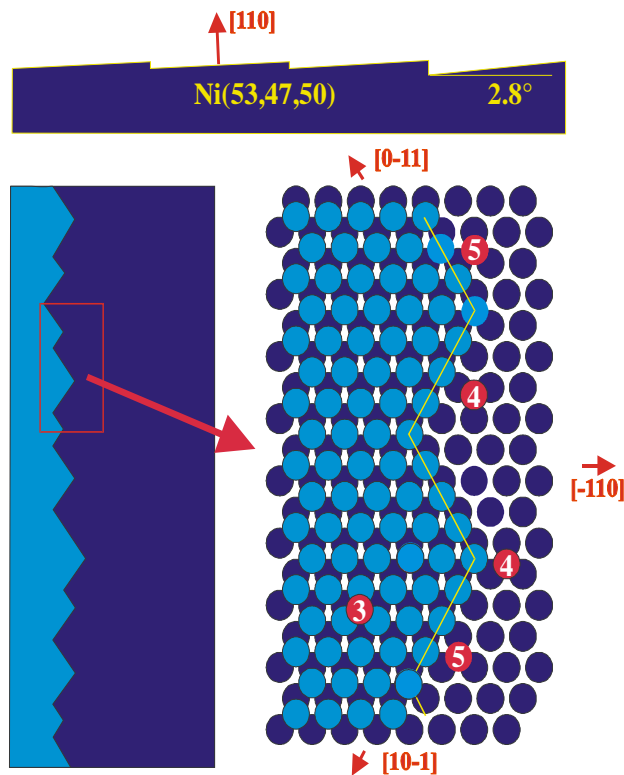


Abb. 4.1.1_1: Schematische Darstellung der vizinal geschnittenen $\text{Ni}_v(111)$ Oberfläche mit zickzack-förmigen Stufen. Mögliche nicht-substitutionelle Positionen für Cd-Sondenatome sind das Adatom ($\text{NN} = 3$), das Adatom an den monoatomischen Stufen (freies Terrassenatom) mit $\text{NN} = 4$ oder $\text{NN} = 5$. Der vierfach koordinierte Platz befindet sich nur an der Kante mit der Richtung $[0-11]$ bis zur Spitze. Für alle drei Beispiele wird die Anzahl der nächsten Ni-Nachbarn mit entsprechender Ziffer auf dem Sondenatom angezeigt. Die dunkelgrau dargestellten Atome bilden die Ni-Oberfläche, die helleren Kreise stellen den monoatomaren Ni-Film dar.

Die Schnitttrichtung $[-110]$ wurde gewählt, da die Grenzen der monoatomischen Stufen eine Zickzackform infolge der hexagonalen Oberflächenorientierung aufweisen. Dabei sind die regelmäßigen Positionen $\text{NN} = 5$ oder $\text{NN} = 4$ möglich (Abb. 4.1.1_1).

4.1.1.1. R(t)-Spektren für NN = 3, NN = 4 und NN = 5 von ^{111}In / ^{111}Cd auf gestuftem Ni-(111)-Einkristall

Für die Untersuchung dieses Systems wurden PAC-Sonden ^{111}In bei einer Temperatur von 39 K auf die vizinale Ni(111)-Oberfläche aufgedampft (vgl. Kap. 3).

Die Abb. 4.1.1_1 suggeriert, dass nur drei regelmäßige Positionen der Sondenatome möglich sind: NN = 3, NN = 4 und NN = 5. Das ist tatsächlich der Fall, wenn eine Proben- und Ausheiltemperatur von etwa 40 K eingehalten wird. Alle weiteren Positionen der Sondenatome, insbesondere die Eckposition, treten nur bei einer höheren Temperatur (Kap. 2.6) auf und konnten bei der Auswertung der Daten vernachlässigt werden. Die früheren Experimente [Potzger 02] auf der Adatomposition (NN = 3) auf einem Ni(111)-Einkristall wurden bei 36 K durchgeführt, und die meisten Sondenatome wurden als Adatome (NN = 3) identifiziert. Bei 46 K konnten keine Adatome ermittelt werden, weil die Atome bereits zu den freien Terrassenplätzen (NN=5) gewandert waren. Deshalb wurde das folgende Experiment bei 39 K durchgeführt; bei einer Temperatur, die genau zwischen diesen beiden Temperaturgrenzen liegt. Obwohl bei dieser Temperatur immer noch eine messbare Fraktion von Adatomen vorlag, bewegte sich die Mehrzahl der Sondenatome entlang der Zickzackstufen und garantierte auf diese Weise eine erhöhte Wahrscheinlichkeit, die Position NN = 4 zu besetzen.

Das PAC-Spektrum wurde in der Standardgeometrie (vgl. Kap. 2) aufgenommen. Mit dem Auswertprogramm DEPACK99 wurde das R(t)-Spektrum angepasst und die Fouriertransformierte berechnet. Das Ergebnis liegt in Abb. 4.1.1.1_1 vor.

Die Analyse des Spektrums zeigt, dass sich immer noch eine große Menge der Probenatome in der Nähe zu verschiedenen Defekten befindet, die beispielsweise durch Verunreinigungen verursacht werden. Jedes der Atome ist in verschiedenen Konfigurationen mit den Nachbarnatomen und hat seine für diese Konfiguration charakteristischen V_{zz} - und B_{hf} -Werte. Diese Fraktion der Sondenatome in unregelmäßigen Positionen (Abb. 4.1.1.1_1: 65%) drückt sich in einer starken Dämpfung der Amplitude der R(t)-Funktion aus, die sich innerhalb der ersten 5 ns beobachten lässt. Die wesentlichen Teile im Zeitspektrum nach den ersten 5 ns tragen Fraktionen der Sondenatome an gut definierten und ungestörten Positionen bei. Dieser Teil der Daten wird mit dem DEPACK- Programm von Lindgren [Lindgren 96] bearbeitet (vgl. Kap. 3). Die aus der Fitkurve – in Abb. 4.1.1.1_1 gezeigt - gewonnenen Parameter wurden in Tab. 4.1.1.1_1 zusammengestellt.

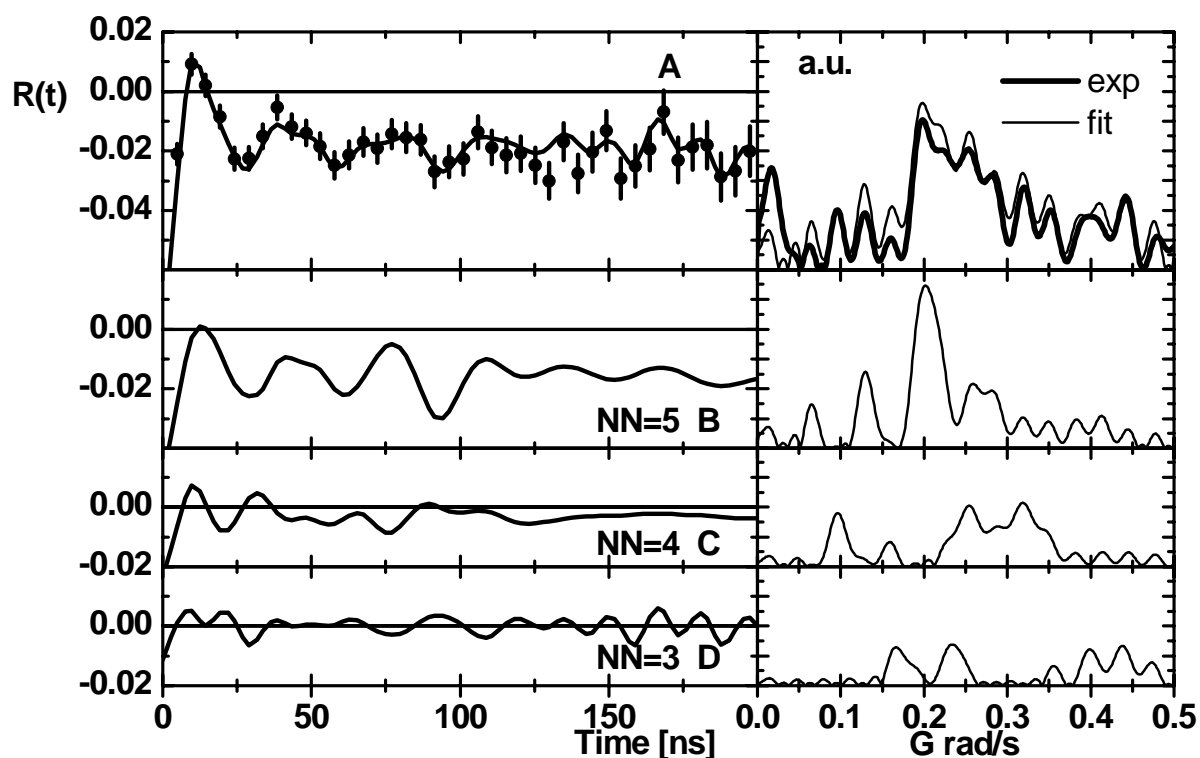


Abb. 4.1.1.1_1: Links: $R(t)$ -Spektrum der PAC-Messung an der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf dem vizinal gestuften $\text{Ni}(111)$ -Einkristall, aufgenommen bei $T = 39\text{ K}$, rechts: entsprechende Fouriertransformation (Exp.: fette Linie, Theorie: dünne Linie). Die im Spektrum A enthaltenen Komponenten werden einzeln in B, C und D dargestellt.

In der Abb. 4.1.1.1_1 A ist das PAC-Zeitspektrum $R(t)$ von $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf einer vizinal gestuften $\text{Ni}_v(111)$ -Oberfläche - aufgenommen bei $T = 39\text{ K}$ - dargestellt. Die experimentellen Werte, die bei $R(t)$ unterhalb der Nulllinie liegen (Abb. 4.1.1.1_1 A), entsprechen einer dominierenden Fraktion mit einem EFG, der schräg zur Probenoberfläche liegt ($\beta \neq 0$). Dieser Anteil von 20 % wird als freies Terrassenatom durch bekannte Parameter [Potzger 02] identifiziert und ist separat im unteren Bereich der Abbildung unter B dargestellt. Die Kurve D in oberer Abbildung repräsentiert die Anpassung für die nachweisbare Adatomfraktion $\text{NN} = 3$, die einen Anteil von etwa 5 % hat. Das Gesamtspektrum A lässt sich nicht allein mit diesen beiden Fraktionen erklären, es gibt noch eine dritte Fraktion. Die EFG-Parameter dieser Fraktion (Tab. 4.1.1.1_1) sind stark verschieden von den Parametern für die Adatome und sind fast gleich den entsprechenden Parametern für Atome an Stufen. Diese Sondenatomfraktion lässt sich plausibel mit $\text{NN} = 4$ als einzig mögliche zusätzliche gut definierte und ungestörte Position bei dieser Temperatur beschreiben. Nach Abb. 4.1.1_1 würde man eine kleinere Menge von Sondenatomen an $\text{NN} = 4$ als die Menge der Probenatome mit $\text{NN} = 5$ erwarten. Experimentell wurde das Verhältnis zu ungefähr 1:2 festgestellt. Die absolute Verteilung der Fraktionen sind im Allgemeinen für die folgende

Diskussion nicht weiter wichtig, weil die von Einzelheiten der Kristallvorbereitung und von der Temperatur abhängig sind.

Die Anpassungskurve C der oberen Abbildung stellt diese gesuchte Fraktion mit $NN = 4$ vor. Sie wurde bisher auf keiner anderen Ni-Oberfläche beobachtet. Bei der Schlussergebniswertung mit dem Fitprogramm wurden alle Parameter freigelassen, wodurch die Differenz der Werte B_{hf} und V_{zz} (innerhalb des Fehlerbereichs) im Vergleich zu den Resultaten von früheren Messungen [Potzger 02] erklärt werden kann, die in Tab. 4.1.1.1_1 aufgeführt sind.

Position	NN ^a	T _m ^b (K)	[B _{hf}] ^c (T)	[V _{zz}] ^d (10 ¹⁷ V cm ⁻²)	η	β ^e (°)	Referenzen:
Adatom auf Ni(111) (5%)	3	39	14,0(10)	1,9(10)	0,1(1)	0(5)	Diese Arbeit
	3	36	16,0(3)	1,0(1)	0,1(1)	0(5)	[Potzger 02]
freie Spitze (10%)	4	39	8,1(5)	4,8(5)	0,9(1)	25(5)	Diese Arbeit
Adatom auf Ni(001)	4	77	7,3(2)	0,27(3)	0	10(5)	[Voigt 90]
freier Stufenplatz (20%)	5	39	4,5(5)	6,7(5)	0,11(5)	53(5)	Diese Arbeit
	5	180	4,3(3)	6,7(2)	0,26(8)	48(8)	[Potzger 02] ^f

^a Koordinationzahl zu Ni

^b Messtemperatur.

^c Mit $g_N = -0.306$ [Table of Isotopes 96], entsprechend zu Gl. 2.2_1

^d Mit $[Q_N(^{111}\text{Cd})] = 0.83$ b [Table of Isotopes 96], entsprechend zu Gl. 2.3_1

^e Von den Eulerschen Winkeln wird nur β, die Abweichung von der Senkrechte zu der Oberfläche, dargestellt.

^f Vizinale Oberfläche.

Tab. 4.1.1.1_1: Zusammenfassung der aus der Anpassung gewonnen Parameter für $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ auf einer vizinal geschnittenen Ni(111) Oberfläche. Die in Klammern angegebenen Prozentzahlen in der ersten Spalte beziehen sich auf die maximale Anisotropie, die mit der Messapparatur erreicht werden kann.

Die Auswertung dieser neuen Fraktion $NN = 4$ ergibt den absoluten Wert von $[B_{hf}] = |8.1(5)|$ T, der mit dem vorher gemessenen Wert $[B_{hf}] = |7.3(3)|$ T [Voigt 90] der Fraktion $NN = 4$ für Cd auf Ni(001) recht gut in Einklang zu bringen ist, obwohl die beiden lokalen Umgebungen bzw. Symmetrien sehr unterschiedlich sind. Aufgrund dieser Resultate kann man schließen, dass die *s*-Elektronen- Polarisation der Sondenatome, induziert durch die *sd*-Hybridisierung, von der lokalen Symmetrie weniger abhängig ist als von der Koordinationszahl. Somit konnte gezeigt werden, dass bei unterschiedlicher Symmetrie aber gleicher Koordinationszahlen die experimentell gemessenen B_{hf} -Werte für $NN = 4$ im Rahmen des Messfehlers von etwa 10 % gleich sind.

4.1.1.2 Zusammenfassung des Experimentes von Kap. 4.1.1

In dem beschriebenen Experiment wurde der Effekt der *sd*-Hybridisierung zwischen isolierten Cd-Sondenatomen und den Ni -Gitteratomen nicht direkt gemessen, manifestiert sich aber in einer starken Koordinationszahlabhängigkeit. Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Werte für B_{hf} sind in Abb. 4.1.1.2_1 als Sterne zusammen mit früheren Ergebnissen gezeigt.

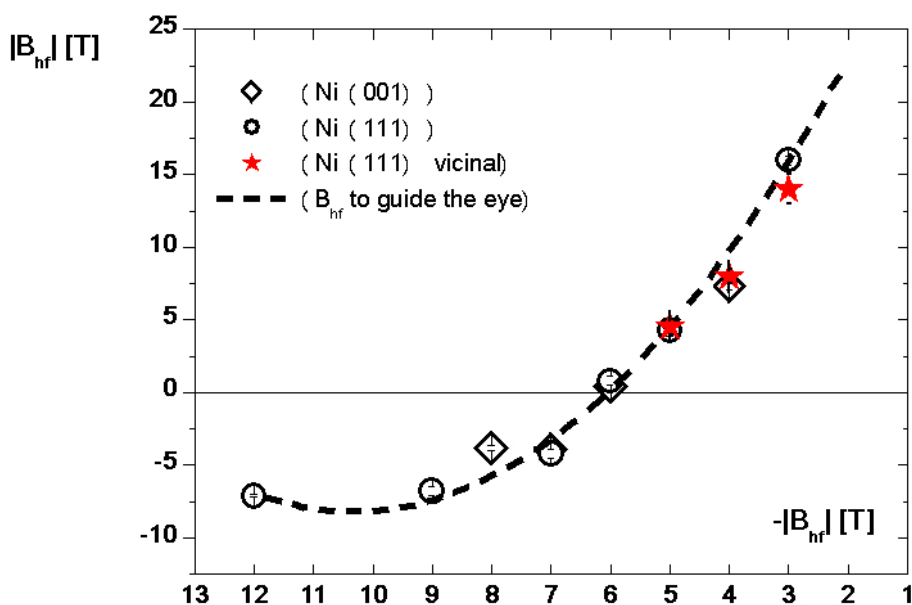


Abb. 4.1.1.2_1: Koordinationszahlabhängigkeit des B_{hf} von Cd auf Ni

Die experimentellen Ergebnisse sind von Potzger übernommen [Potzger 01].

Die neuen Messergebnisse sind als Sterne in die Zeichnung aufgenommen. Die Abbildung ist der Veröffentlichung von Prandolini et al. [Prandolini 04] entnommen.

Man kann erwarten, dass das magnetische Verhalten anderer unmagnetischer Sondenatome im Trend vollständig abweichend von den Eigenschaften des Cd ist [Mavropoulos 03]. Das Dominieren der Koordinationszahl über der Symmetrie für $[B_{hf}]$ wurde jedoch hier für Cd-Sondenatome an den verschiedenen Absorptionsplätzen auf Ni-Oberflächen erstmalig demonstriert. Theoretische ([Cabria 02], [Klautau 02]) und experimentelle ([Skumryev 03], [Sun 00], [Lau 02], [Gambardella 03]) Arbeiten zeigen, dass auch kleine Cluster von magnetischen Atomen in Kontakt mit Kristalloberflächen eine starke Koordinationszahlabhängigkeit in ihren magnetischen Eigenschaften zeigen. Es ist noch zu zeigen, welchen Einfluss die Symmetrie in solchen Systemen hat.

Die in diesem Abschnitt dargestellten experimentalen Ergebnisse wurden veröffentlicht [Prandolini 04], und kurz danach wurden theoretische Berechnungen von Bellini et al. zum Vergleich mit den Messergebnissen gemacht und ebenfalls publiziert [Bellini 04].

Entsprechend dieser Arbeit ist der Unterschied zwischen den B_{hf} - Werten für die Koordinationszahl $NN = 8$ bei verschiedenen Konfigurationen kleiner als der Fehlerbalken in den Experimenten. Es wurde auch erläutert, dass für die Koordinationszahl $NN = 4$ die theoretisch vorgesagten B_{hf} - Werte aufgrund der Struktur der Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante bei Variation der „Zelltypen“ (Symmetrie) in den Rechnungen drastisch unterschiedlich sind. Positionen mit den Koordinationszahlen $NN = 4$ und $NN = 5$ sind auch sehr empfindlich zu Atomzellrelaxation. Laut [Bellini 04] beschreibt das theoretische Modell gerade die Koordinationszahlen $NN = 4$, $NN = 5$ und $NN = 7$ nicht genügend gut. Für den Fall die Koordinationszahlen $NN = 7$, $NN = 5$ und $NN = 4$ ergeben die Rechnungen bei Beibehaltung der Symmetrie nicht nur unterschiedliche Werte sondern auch unterschiedliche Vorzeichen, je nach Zelltyp.