

## II Magnetische Eigenschaften von Ni-Oberflächen und ultradünnen Pd-Schichten

### II.1 Ferromagnetismus im Ni / Stonermodell

Zum Zwecke einer Einführung wird zunächst ganz allgemein auf die magnetischen Eigenschaften von *Ni* eingegangen. Aufgrund der Hundschen Regeln besitzen freie Atome mit unvollständig gefüllten Schalen (wie *Ni*) grundsätzlich ein magnetisches Moment, welches aus der Parallelstellung der Spins (1. Hundsche Regel) und aus dem Gesamtbahndrehimpuls (2. Hundsche Regel) resultiert. Beim Einbau in den Festkörper geht das magnetische Moment fast aller Atome verloren. Magnetische Festkörper wie *Ni* bilden die Ausnahme. Einen Überblick über verschiedene Formen des Magnetismus ist z.B. in [Kit96] angegeben. *Ni* ist ein Ferromagnet, d.h. *Ni* besitzt unterhalb einer bestimmten Temperatur  $T_C$  eine spontane Magnetisierung, welche aus der Parallelstellung der Momente der einzelnen Elektronen resultiert.

Eine moderne Methode zur Berechnung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften u.a. von Übergangsmetallen ist die *Dichtefunktionaltheorie*. Sie beruht auf dem Kohn-Sham-Theorem, welches besagt, daß die Grundzustandsenergie eines Elektronensystems ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte  $n^0(\vec{r})$  des Grundzustandes ist. Es gilt  $E[n(\vec{r})] \geq E_0 = E[n^0(\vec{r})]$ , wobei mittels des Variationsprinzips eine Gleichung für  $n(\vec{r}) = n^0(\vec{r})$  hergeleitet werden kann. Für die Berechnung magnetischer Eigenschaften verwendet man die Spindichten  $n^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})|^2$ , wobei die Summe über alle besetzten Zustände geht.  $\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})$  sind die Einteilchenfunktionen für die beiden Spinrichtungen  $\uparrow, \downarrow$ . Aus der Differenz der besetzten Spindichten resultiert die Magnetisierungsdichte  $m(\vec{r}) = n^{\uparrow}(\vec{r}) - n^{\downarrow}(\vec{r})$ . Die Grundzustandsenergie setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie nichtwechselwirkender Elektronen, der Hartree-Coulomb-Energie untereinander wechselwirkender Elektronen, der Energie im äußeren Potential und der Austausch- / Korrelationsenergie:

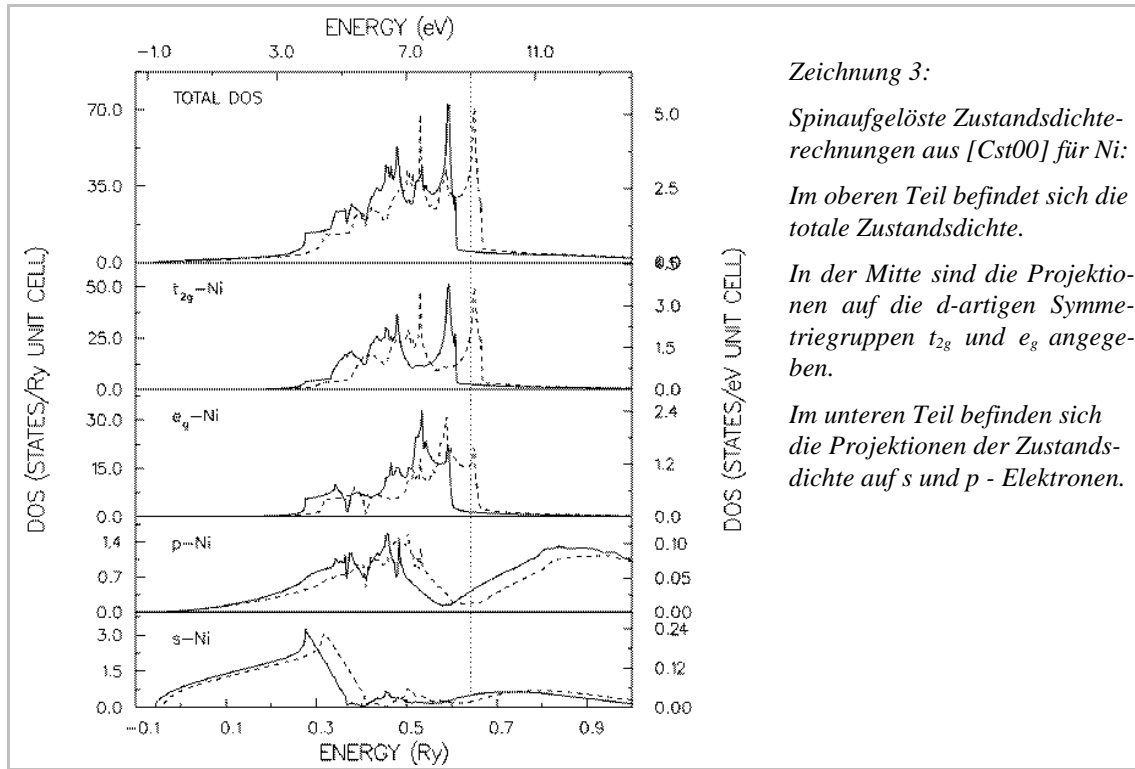
$$E[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = T_S[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n^{\uparrow}(\vec{r}) V_{ext}^{\uparrow}(\vec{r}) d\vec{r} + \int n^{\downarrow}(\vec{r}) V_{ext}^{\downarrow}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{XC}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] \quad \{1$$

Der Austausch- / Korrelationsterm  $E_{XC}$  enthält u.a. die Austauschenergie, welche aus dem Pauli-Prinzip resultiert und der klassischen Physik nicht bekannt ist. In einem Gas freier Elektronen (Jellium) können sich zwei Elektronen gleicher Spinrichtung nicht beliebig nahe kommen. Sie sind von einem positiv geladenen Austauschloch umgeben, welches die potentielle Coulombenergie absenkt. Somit ist die ferromagnetische Ausrichtung energetisch am günstigsten<sup>6</sup>.

Bei der Parallelausrichtung können die Zustände aufgrund des Pauli-Verbots aber auch nur einfach besetzt werden. Die Fermikugel vergrößert sich und damit wächst die kinetische Energie. Ein freies Elektronengas zeigt für größere Elektronenzahlen keine Tendenz zum Ferromagnetismus, da hier die Einfachbesetzung der Zustände eine Erhöhung der kinetischen Energie (Verdoppelung des Volumens der Fermikugel) bedeutet, die nicht durch die Austauschwechselwirkung kompensiert werden kann. Nickel weist als Festkörper sowohl *nahezu* lokalisierte Valenzelektronen auf, die *d*-Elektronen [Bor92], aber auch delokalisierte *s*- und *p*-Valenzelektronen. Die Zustandsdichte im *Ni* ist schmal für die *d*-artigen und breit für die *s*-artigen Zustände (Zeichnung 4). Die stärker lokalisierten *d*-Elektronen erhöhen die Zustandsdichte an der Fermikante. Damit ist eine Besetzung freier Zustände nicht mit zu starker Vergrößerung der Fermikugel (und damit der kinetischen Energie) verbunden. Es kann zur Parallelausrichtung der Spins in up ( $\uparrow$ )- oder down ( $\downarrow$ )-Richtung kommen.

<sup>6</sup> Antiferromagnetismus und Spindichtewellen resultieren ebenfalls aus Austauschwirkungen, sind innerhalb dieses einfachen Bildes aber nicht anschaulich beschreibbar (siehe [IFF98]). Im Jellium existiert ebenfalls die Korrelation der Elektronen ungleicher Spinrichtung, die, da sie sich beliebig nahe kommen können, von einem positiven, aus der klassischen Coulomb-Abstoßung resultierenden Korrelationsloch umgeben sind. Für hohe Elektronendichten dominiert aber die Austauschwechselwirkung.

Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie ist man in der Lage, Zustandsdichten u.a. spinaufgelöst zu berechnen [Wim00]. Zeichnung 3 zeigt eine solchen Rechnung von D. A. Papaconstantopoulos [Cst00] für die Valenz-Zustandsdichte im Ni-Festkörper und deren Projektion auf die  $s$ ,  $p$  und  $d$ -Zustände. Man erkennt, daß die Minoritätszustände  $n^\downarrow(E)$  (gestrichelte Linie) weniger stark durch Elektronen besetzt sind als die Majoritätszustände  $n^\uparrow(E)$  (durchgehende Linie). Die  $s$ - und  $p$ -Elektronen werden durch die  $d$ -Elektronen magnetisch polarisiert. Die Spinaufspaltung der  $s$ - und  $p$ -Elektronen ist in Zeichnung 3 deutlich zu erkennen.

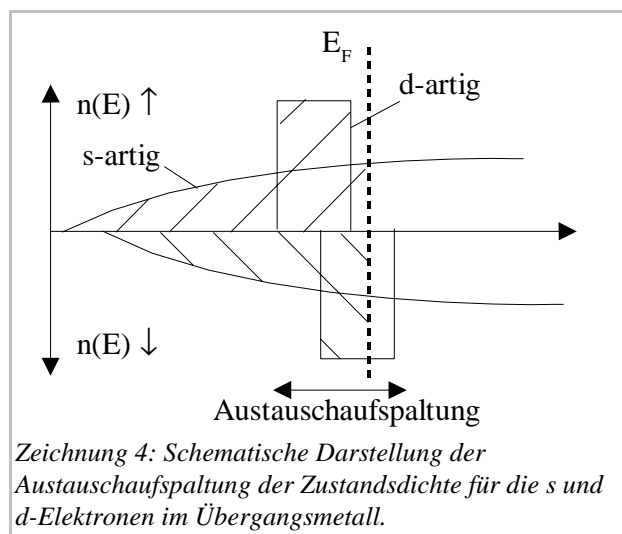


Zeichnung 3:  
 Spinaufgelöste Zustandsdichterechnungen aus [Cst00] für Ni:  
 Im oberen Teil befindet sich die totale Zustandsdichte.  
 In der Mitte sind die Projektionen auf die  $d$ -artigen Symmetriegruppen  $t_{2g}$  und  $e_g$  angegeben.  
 Im unteren Teil befinden sich die Projektionen der Zustandsdichte auf  $s$  und  $p$ -Elektronen.

Innerhalb des *Stoner-Wohlfahrt-Modells* wird angenommen, daß die ausgerichteten Spins überall ein gleich starkes Magnetfeld  $\vec{B}_E$  erzeugen (Molekularfeldnäherung). Aus der Wechselwirkung der  $\uparrow$ - und  $\downarrow$ -Spins mit  $\vec{B}_E$  folgt eine isotrope energetische Aufspaltung (Austauschtaufspaltung) der Zustandsdichte nach dem Spin (Zeichnung 4):

$$n^{\uparrow\downarrow}(E) = n^0(E \pm \frac{I}{2} M_{at})$$

- $n^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})$  ist die spinaufgespaltene Zustandsdichte.
- $I$  ist das Austauschintegral (Stonerparameter).
- $M_{at} = \int_{atom} m(\vec{r}) d\vec{r}$  ist das lokale Moment einer atomaren Einheitszelle.



Zeichnung 4: Schematische Darstellung der Austauschtaufspaltung der Zustandsdichte für die  $s$  und  $d$ -Elektronen im Übergangsmetall.

Eine hinreichende Bedingung für das Auftreten von Ferromagnetismus innerhalb des Stoner-Modells ist das Stoner-Kriterium:

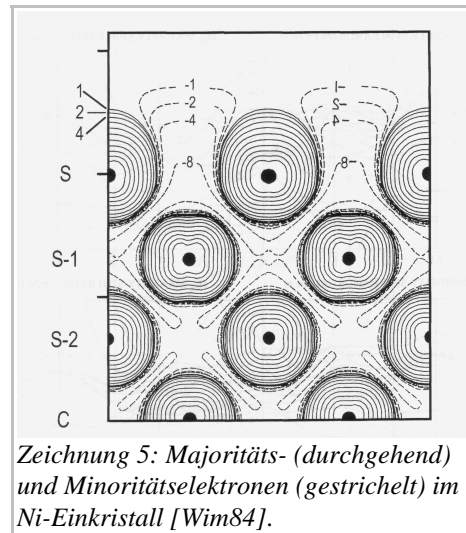
$$I n^0(E_F) > 1 \quad \{2\}$$

Beim Nickel ist das Stoner-Kriterium erfüllt:  $I n^0(E_F) = 2.04$  [IFF93, Vortrag 18].

Anhand der *totalen* Zustandsdichte (Zeichnung 3 oben) sieht man, daß sich die Majoritätselektronen energetisch ein gutes Stück unter dem Fermineveau befinden, ihre Zustandsdichte ist somit schmaler und sie sind stärker lokalisiert, als die Minoritätselektronen. Dies führt zu einer verstärkten Konzentration der Majoritätselektronen um die Gitteratome. Die Minoritätselektronen befinden sich eher im interstitiellen Bereich. Dieser Befund ist typisch für *Ni*, aber z.B. nicht für *Fe*.

Eine Rechnung zur Verteilung von Minoritäts- und Majoritäts- *d*-Elektronen wurde von E. Wimmer [Wim84] für einen  $7 ML^2$  dicken *Ni*(001)-Einkristall (slab) durchgeführt (Zeichnung 5).

S ist die Oberflächenlage, C das Volumen. Die gestrichelten Linien symbolisieren die Minoritäts-, die durchgehenden die Majoritätselektronen.



Zeichnung 5: Majoritäts- (durchgehend) und Minoritätselektronen (gestrichelt) im *Ni*-Einkristall [Wim84].

Die Elektronen eines freien Atoms besitzen neben dem Spin ebenfalls ein orbitales Moment. Im Festkörper kann es zur Ausrichtung der orbitalen Momente kommen, so daß eine spin- und bahninduzierte magnetische Ordnung entsteht. So koppeln beispielsweise in Seltenen Erden Spin- und Bahndrehimpuls der Elektronen auf den unvollständig gefüllten *4f*-Orbitalen zum Gesamtdrehimpuls *J*. Das mittlere magnetische Moment ist parallel zu *J* orientiert, trägt also Spin- und Bahncharakter. Die Austauschwechselwirkung erfolgt indirekt über die Leitungselektronen (**RKKY**<sup>8</sup>). Diese Arbeit hatte mit *Ni* und *Pd* dagegen Übergangsmetalle zum Gegenstand. Im Übergangsmetall ist das Bahnmoment durch die Wechselwirkung mit dem Kristallfeld unterdrückt (Quenching, siehe [Kit96]). Das Kristallfeld hat im allgemeinen eine niedrigere Symmetrie (z.B.  $O_h$  für kubische Kristalle) als das Zentralpotential eines freien Atoms ( $d_{mf}$ ). Der Bahndrehimpuls *L* ist keine gute Quantenzahl mehr. Die Spin-Bahn-Kopplung im Übergangsmetall führt allerdings zu einer teilweisen Aufhebung des Quenching [Yos96].

Die Kopplung des Elektronenspins an die Ortswellenfunktion und somit an das Kristallgitter ist die Ursache für die magnetische Anisotropie im Volumen. Es entstehen „leicht“ und „schwer“ magnetisierbare Achsen [Sch00, Seite 549]. Geht man von ersten Prinzipien aus, so ergibt sich als Ursache für die Anisotropie zum einen die Spin-Bahn-Kopplung zwischen Elektronenspin *S* und Bahnmoment *L*, und zum anderen die Kopplung zwischen magnetischem Spindipolmoment  $\mu_s$  und einem externen Feld *B*, welches auch von der Kristallumgebung der Elektronen erzeugt werden kann. Im *Ni*-Volumen liegt die leichte Magnetisierungsachse in  $[111]$ -Richtung, im *Fe*-Volumen dagegen in  $[001]$ -Richtung.

Das magnetische Moment pro Atom im *Ni* beträgt  $M_n = 0.6 \mu_B$  [Wim84]. Es setzt sich aus einem orbitalen Anteil von  $0.05 \mu_B$  und einem Spinanteil zusammen, die sich aus der Differenz zwischen allen besetzten Majoritäts- und Minoritätszuständen, also der Differenz der Flächen unter den Kurven in Zeichnung 3 oben, errechnet. Je nach Quelle werden Werte zwischen  $M_n^{Spin} = 0.55 \mu_B$  und  $0.57 \mu_B$  [Coe96] angegeben.

7 Monolage, auch als Atomlage bezeichnet

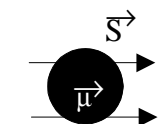
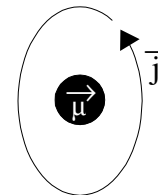
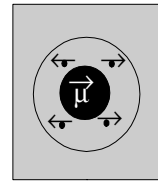
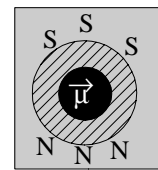
8 Ruderman, Kittel, Kasuya, Yoshida

Von besonderem Interesse für diese Arbeit ist das magnetische Moment  $M(\vec{r}=0)$  der  $s$ -Elektronen am Kernort:  $M(\vec{r}=0) = \int_{E_f} [n^\uparrow(E, \vec{r}=0) - n^\downarrow(E, \vec{r}=0)] dE \quad \{3\}$

$M(\vec{r}=0)$  liefert den Hauptbeitrag zum **MHF** am Kern des **Cd-Sondenatoms**, der Meßgröße dieser Arbeit, welches sich auf den Oberflächen der untersuchten ferromagnetischen Materialien befindet (vgl. Zeichnung 2, Seite 2):

Das **MHF** ( $\vec{B}_{hf}$ ) setzt sich folgendermaßen zusammen:  $\vec{B}_{hf} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_{dem} + \vec{B}_L + \vec{B}_D + \vec{B}_O + \vec{B}_K$  [ScW97].

- $\vec{B}_{ext}$  ist das äußere magnetische Feld.
- $\vec{B}_{dem}$  ist das Demagnetisierungsfeld aufgrund der magnetischen Pole an der Oberfläche.  $B_{dem}$  hängt von der Form der Probe ab.
- $\vec{B}_L$  ist das Lorentzfeld einer hypothetischen Hohlkugel um den Kern. Es hat den Wert  $\vec{B}_L = 1/3 \mu_0 \vec{M}_s$ , wobei  $\vec{M}_s$  die Sättigungsmagnetisierung ist.
- $\vec{B}_D$  ist das Feld der einzelnen Dipole in der Lorentzkugel. Es verschwindet in Kristallen mit kubischer Symmetrie. An Oberflächen ist die Symmetrie gebrochen, weswegen die dipolaren Beiträge nicht mehr zu vernachlässigen sind. Eine Abschätzung von B. Lindgren [Voi90b] ergab einen dipolaren Beitrag an Ni-Oberflächen von 0.2 T.
- $\vec{B}_O$  ist der orbitale Beitrag. Der Kreisstrom  $\vec{j}_e$  des Elektrons um den Kern führt zu einem magnetischen Feld am Kernort. Dieser Beitrag ist vor allem für Seltene Erden von Bedeutung. In Übergangsmetallen ist der Bahndrehimpuls der  $d$ -Elektronen im allgemeinen unterdrückt (Quenching). Die  $s$ -Elektronen liefern wegen  $l=0$  keinen orbitalen Beitrag.
- $\vec{B}_K$  ist der Fermi-Kontaktterm. In nichtrelativistischer Näherung ist er proportional zur  $s$ -Elektronen-Spindichte am Kernort (Gleichung {3})<sup>9</sup>. Nur die  $s$ -Elektronen liefern einen Beitrag zum Fermikontaktterm, da nur sie am Kernort eine von null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen.



In dieser Arbeit wurde die Probe vor der Messung durch Tempern über die Curietemperatur entmagnetisiert. Außerdem gilt  $\vec{B}_{ext} = 0$ .

Der Fermi-Kontaktterm  $\vec{B}_k$  liefert den Hauptbeitrag zum magnetischen Hyperfeinfeld in den hier untersuchten Systemen. Das Sondenatom *Cd* besitzt eine gefüllte und daher unmagnetische  $4d$ -Schale (Zeichnung 1, Seite 1). Für den Fermi-Kontaktterm können daher nur die durch die  $d$ -Elektronen des Wirts magnetisch polarisierten  $s$ -Elektronen verantwortlich sein. Man spricht von einem **transferierten Hyperfeinfeld**.

Bisher wurden ausschließlich die Valenzelektronen betrachtet. Die Polarisation von  $s$ -Rumpfelektronen durch die magnetischen Schalen des eigenen Atoms tritt bei Übergangsmetall-Fremdatomen auf und kann dort sehr stark sein. *Cd* besitzt kein atomares magnetisches Moment und die Rumpfpolarisation verschwindet fast. Sie ist allerdings vorhanden, und wird in theoretischen Arbeiten, z.B. von T. Korhonen et al. [Kor00] für *Cd* in  $bcc$ <sup>10</sup>-Eisen berücksichtigt.

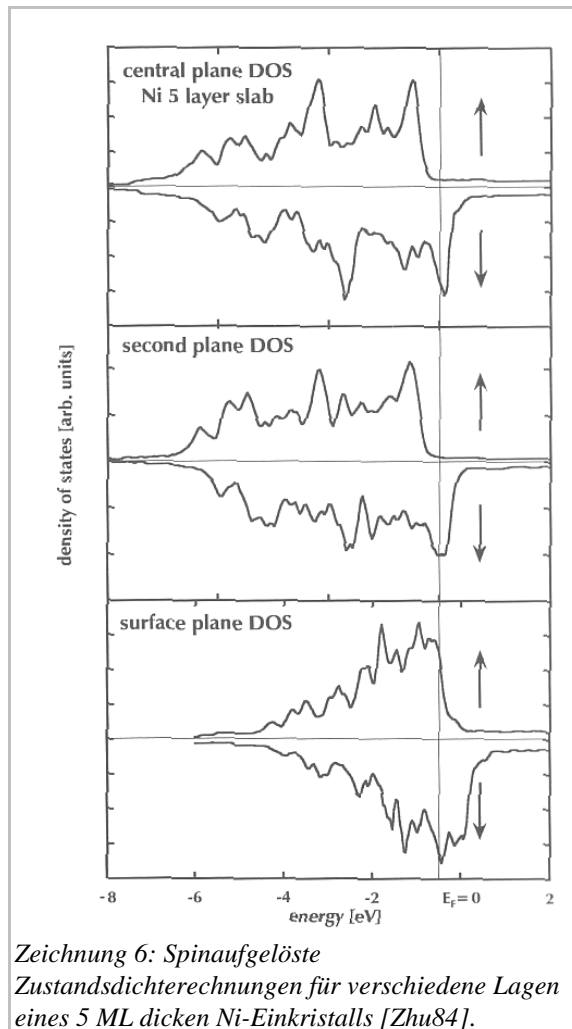
<sup>9</sup> Der Zusammenhang zwischen  $s$ -Moment  $m_s \sim \mu_B \int m_s^\uparrow(E) - m_s^\downarrow(E) dE$  und  $B_{hf}$  wird in [IFF93] und [Mav98] näher besprochen.

<sup>10</sup> body centered cubic

## II.2 Ni-Oberflächen

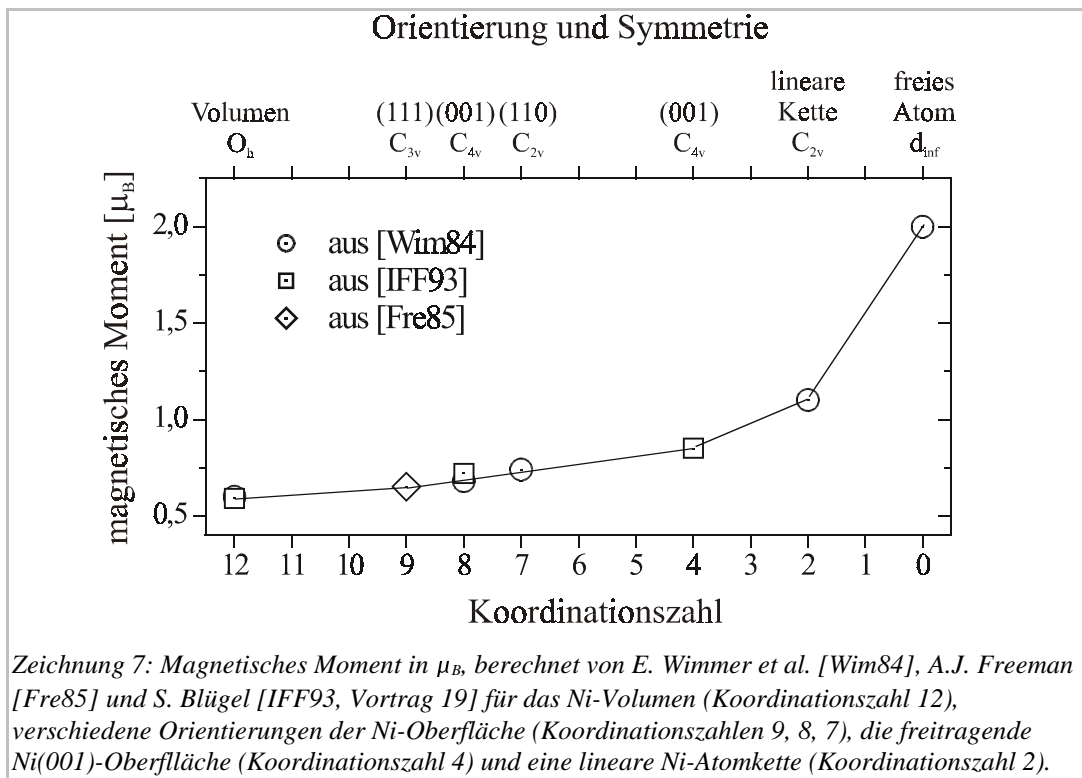
In dieser Arbeit wurden die Oberflächen von Ni-Einkristallen untersucht. Gegenüber dem Volumen treten an Ni-Oberflächen mehrere für die magnetischen Eigenschaften wesentliche Effekte auf, die hier kurz aufgezählt werden.

1. Veränderte Randbedingungen führen zu einer Erhöhung der Zahl der Zustände (Oberflächenzustände) [Don94], die an der Fermikante für die magnetischen Eigenschaften relevant werden können.
2. Die Energieniveaus der  $d$ -Elektronen werden energetisch abgesenkt und liegen näher am Boden des  $sp$ -Bandes [IFF93, Vortrag 19].
3. Die  $d-d$  und  $sp-d$ -Hybridisierung wird aufgrund reduzierter Koordinationszahl verringert. Es kommt zu Ladungstransfer.
4. Die Reduktion der Koordinationszahl an der Oberfläche führt zu einer Verschmälerung der Bänder. Innerhalb der  $TB^{11}$  kann die Zustandsdichte an der Fermikante als umgekehrt proportional zur  $d$ -Bandbreite  $W_d$  angenähert werden  $n^0(E_F) \sim 1/W_d$ .
5. Die Symmetrierniedrigung in der lokalen Umgebung der Atome führt zur Aufhebung der energetischen Entartung und damit zur Aufspaltung der Zustandsdichte.



X.-Y. Zhu [Zhu84] berechnete die Zustandsdichte für einen Ni-Kristall bestehend aus 5 Monolagen (Zeichnung 6). Das obere Bild zeigt die Zustandsdichte der mittleren Atomlage. Sie ist mit dem Volumen nahezu identisch (vgl. Zeichnung 3, Seite 5), das mittlere Bild behandelt die zweite und das untere die oberste Lage. Eine Bandverschmälerung bei Reduktion der Dimension ist in Zeichnung 6 deutlich zu erkennen. Außerdem verschiebt sich die Zustandsdichte hinsichtlich der Fermikante zu höheren Energien.

Für Ni führen die genannten Effekte in Kombination mit der Ladungsneutralität zu einer Erhöhung des magnetischen Moments bei fallender Koordinationszahl (Zeichnung 7). Speziell für die Ni(001)-Oberfläche ergibt sich ein Moment von  $M_n = 0.68 \mu_B$  und für die Ni(111)-Oberfläche von  $M_n = 0.62 \mu_B$  (Spin- + Bahnanteil) ([AIM92], [Wim84]).



Experimentell konnte der theoretisch vorhergesagte Anstieg des Moments mit fallender Koordinationszahl durch Messungen von M. Albrecht [Alb92] an dünnen  $Fe(110)$ -Schichten auf  $W(110)$  bestätigt werden. Sie zeigen eine Erhöhung des magnetischen Moments einer rauhen  $Fe$ -Oberfläche um bis zu  $0.5 \mu_B$  gegenüber der glatten Oberfläche. Die Stufendichte wurde durch Aufbringen weniger zusätzlicher  $Fe$ -Lagen bei verminderter Temperatur erreicht.

Zuverlässige theoretische Aussagen über die Richtung (Anisotropie) des magnetischen Moments auf Oberflächen und in dünnen Filmen sind für das hier untersuchte System sehr schwer zu treffen. Leichte Achsen auf Oberflächen und in dünnen Filmen können stark von den leichten Achsen im Volumen abweichen. Diskussionen im Rahmen der  $DFT^{12}$  finden sich in den Ferienkursen [IFF99, C3.6] und [IFF93]. Die magnetische Anisotropie an Stufen ist ebenfalls wenig verstanden. Z. B. ergaben Messungen für ein System aus  $25 ML Fe$  auf  $Ag(001)$  eine leichte Magnetisierungsrichtung in der Ebene entlang der Stufen und für  $Fe/W(001)$  in der Ebene senkrecht zu den Stufen [IFF99, C3.11].

Bei Ferromagneten kann sich das Temperaturverhalten der spontanen Oberflächenmagnetisierung  $M_o$  von dem des Volumens unterscheiden. Im Volumen gilt, daß  $Ni$  für Temperaturen unterhalb der Curie-Temperatur  $T_c$  ferromagnetisch ist und darüber paramagnetisch. Der Übergang zwischen den beiden Phasen besitzt die Ordnung zwei und kann nahe  $T_c$  mittels eines kritischen Exponenten  $\beta$  beschrieben werden:

$M_v = (T_c - T)^\beta$  | {4} <sup>13</sup>. Sein Wert beträgt laut Rechnungen im Rahmen der Molekularfeldtheorie  $\beta = 1/3$  und wurde experimentell mit  $\beta = 0.42(7)$  bestimmt (siehe [Gra91] und [Kit96]).

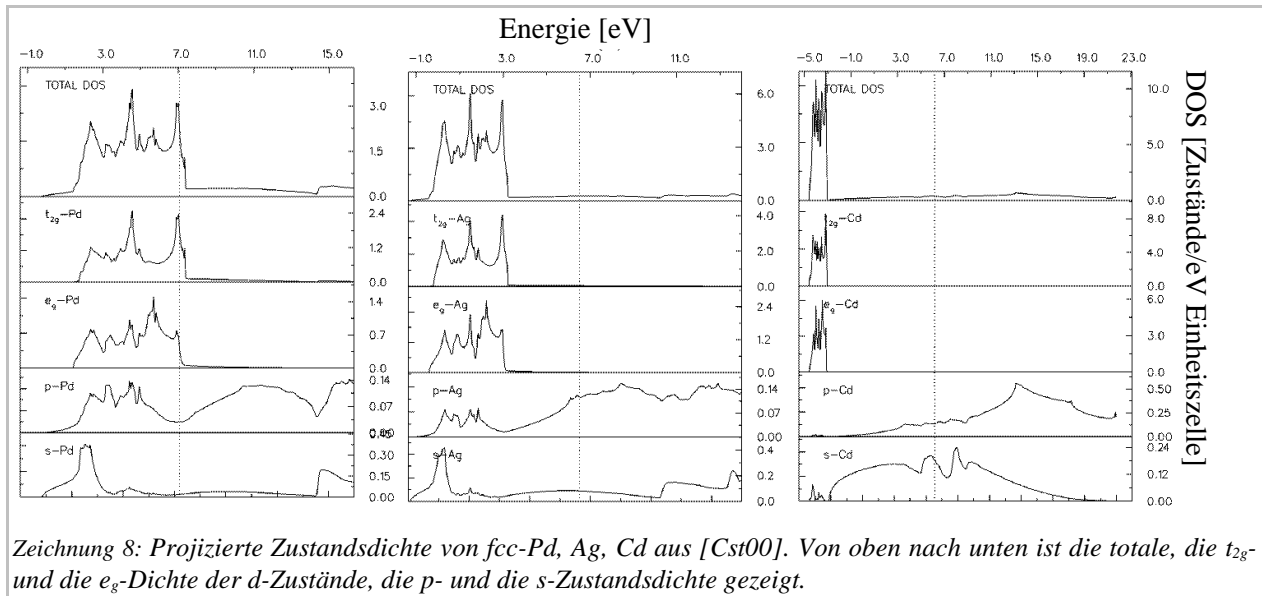
Für Oberflächen ( $M_v \rightarrow M_o$ ) existieren mehrere theoretische Ansätze, die  $\beta = 0.8$  ergeben. Für  $T \ll T_c$  folgt die Magnetisierung des Volumens dem Bloch-Gesetz:  $M_v \sim (1 - B^{3/2})$  | {5}, wobei  $B$  der Spinwellenparameter ist. An Oberflächen ( $B \rightarrow B_l$ ) wird theoretisch ein Parameter  $B_l \approx 2B$  erwartet. Experimentell ergaben sich Werte zwischen  $2B$  und  $3B$  [Gra91].

<sup>12</sup> Dichtefunktionaltheorie

<sup>13</sup> Die Magnetisierung  $\vec{M}_v$  ist das magnetische Moment pro Volumeneinheit. Es gilt  $\vec{B}_E = \lambda \vec{M}_v$ .  $\lambda$  ist eine Konstante.

### II.3 Pd in Kontakt mit Ni

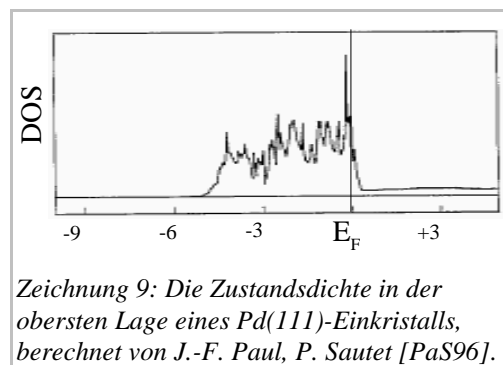
*Pd* ist wie *Ni* ein Übergangsmetall. *Pd* ist jedoch paramagnetisch. Die Zustandsdichte ist nicht spinaufgespalten. Zeichnung 8 (links) zeigt, daß die Zustandsdichteverteilung auf die *s*, *p*, *d* - Elektronen der des *Ni* sehr ähnlich ist (vgl. Zeichnung 3, Seite 5).



Zum Vergleich sind die Zustandsdichten von *Ag* und *Cd* aufgeführt. Man erkennt, daß mit steigender Ordnungszahl die Lokalisierung der *d*-Zustände (Zustände mit  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Symmetrie) zunimmt. Die *d*-Zustandsdichten rücken immer weiter unter die Fermienergie und werden somit schmaler.

In Zeichnung 8 (links) erkennt man, daß das *d*-Band im *Pd* nicht vollständig gefüllt ist. *Pd* besitzt ein *d*-Loch von 0.36 Elektronen. Wäre die Zustandsdichte wie beim *Ni* soweit spinaufgespalten, daß die Majoritäts-*d*-Zustände vollständig besetzt sind, so würde *Pd* ein magnetisches Moment von  $0.36 \mu_B$  pro Atom aufweisen.

Das Stonerkriterium ([2], S. 6) ist für *Pd*-Einkristalle zwar nicht erfüllt, der Stonerfaktor  $In^0(E_F)=0.78$  ist aber recht hoch [IFF93, Vortrag 18]. *Pd* wird wegen des hohen Stonerfaktors oft als fast ferromagnetisch bezeichnet. Theoretisch wird daher bei reduzierter Dimensionalität eine spontane Magnetisierung des *Pd* erwartet. Bei reduzierter Dimension ist die *sp-d* und *d-d*-Hybridisierung geringer und damit die Zustandsdichten an der Fermikante schmaler. Rechnungen von J.-F. Paul und P. Sautet [PaS96] zeigen die Zustandsdichte in der obersten Lage eines *Pd(111)*-Einkristalls (Zeichnung 9). Ihre Breite beträgt etwa 5eV (im Volumen 6 eV).

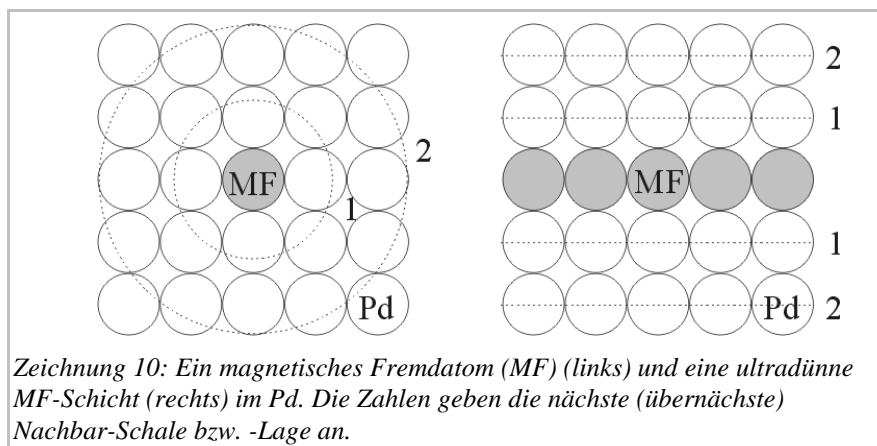


Experimentell gibt es keine Hinweise darauf, daß die Oberflächenlage eines *Pd*-Einkristalls ferromagnetisch ist [Hun89], [Fin93].

### 3.1 Die Polarisation des Pd in Kontakt mit Ferromagneten

Tritt ein ferromagnetisches mit einem paramagnetischen Metall in Kontakt, so kann im Paramagneten ein magnetisches Moment induziert werden. Der Kontakt kann durch Beimischung (Dotieren, Legieren) oder durch eine gemeinsame Grenzfläche (ultradünne Filme) hergestellt werden. Das induzierte magnetische Moment kann sowohl monoton mit dem Abstand von dem magnetischen Fremdatom zusammenhängen, d.h. exponentiell fallen, als auch kompliziertere Effekte aufweisen: So zeigt das magnetische Moment der Umgebung einer *Mn*-Impurity in *Pd* ([Ded93]-theoretisch) und einer *Co*-Lage auf *Ru* ([Par90]-experimentell) eine oszillierende Abstandsabhängigkeit.

*Pd* ist zwar paramagnetisch, befindet sich aber mit seinem hohen Stoner-Faktor nahe an der Stabilitätsgrenze zum ferromagnetischen Grundzustand. Aus diesem Grund ist *Pd* in Kontakt mit *Fe*, *Co*, *Ni* leicht magnetisch zu polarisieren. Zeichnung 10 zeigt ein Strukturmodell für den Fall von magnetischen Fremdatomen (*MF*) im *Pd*.



Dotiert man *Pd* mit *Fe*- oder *Co* Fremdatomen, so kommt es zur Ausbildung von „Giant Moments“ an der Stelle des Fremdatoms mit einer „Polarisationswolke“ von  $10-12 \mu_B$ , welche mehrere Nachbarschalen weit reicht (siehe [Fis78], [Nie75]). Ein Verständnis der Struktur dieser Polarisationswolke liefern theoretische Rechnungen von P.H. Dederichs [Ded93]. Es ergab sich ein Abfall des im *Pd* induzierten magnetischen Moments mit dem Abstand von der Dotierung. So besitzt ein *Pd*-Atom ein magnetisches Moment von  $0.1 \mu_B$  in der nächsten Nachbarschale (Schale 1 in Zeichnung 10, links) und von  $\sim 0.001 \mu_B$  in Schalen mit Radien  $>20$ .

Eine *Fe*-Zwischenlage in einem *Pd*-Festkörper (Zeichnung 10, rechts) besitzt ein erhöhtes magnetisches Moment von  $2.5 \mu_B$  gegenüber  $2.2 \mu_B$  im Volumen. Das im *Pd* induzierte magnetische Moment beträgt  $0.23 \mu_B$  in der nächsten Nachbarschale (1) und etwa  $0.1 \mu_B$  in der übernächsten (2).

Im Gegensatz zu *Fe* und *Co* sind für einzelne *Ni*-Fremdatome keine stabilen magnetischen Momente im *Pd* nachgewiesen worden [Kio91]. *Ni/Pd*-Legierungen sind aber oberhalb einer kritischen *Ni*-Konzentration von  $2.35 \text{ at.}\%$  ferromagnetisch. Als Ursache hierfür werden *Ni*-reiche magnetische Cluster innerhalb der Legierung mit „Giant Moments“ (inhomogenes Modell) erachtet, welche zu einer inhomogenen Verteilung von Polarisationswolken führen, die sich über  $200$  Atome erstrecken können [Kio91]. Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen ergaben, daß die magnetischen Cluster aus Gruppen mit 3 oder mehr nächsten *Ni*-Nachbarn oder nächsten *Ni-Ni*-Paaren bestehen und mittlere Clustermomente von  $17 \mu_B$  bzw.  $12 \mu_B$  aufweisen [Rie89].



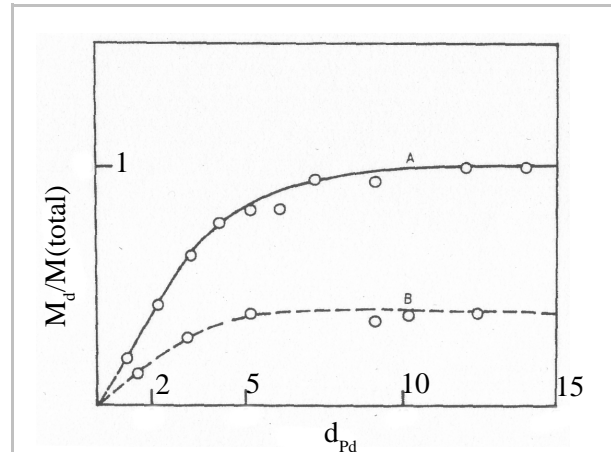
### 3.2 Messung der magnetischen Polarisierung von Pd-Schichten in Kontakt mit Ni

Zeichnung 11 zeigt das magnetische Moment  $M_d$  eines ultradünnen Pd-Films auf einem Ni(111)-Film aus 30 Lagen (A) und 6 Lagen (B) in Abhängigkeit von der Pd-Bedeckung  $d_{Pd}$ .

Diese Messung wurde bereits 1984 von U. Gradmann durchgeführt [Gra84]. Er interpretierte das Ergebnis dahingehend, daß Pd durch die Ni-Unterlage magnetisch polarisiert wird. Der Sättigungswert für das zusätzliche magnetische Moment im Pd, projiziert auf eine einzelne Lage, beträgt etwa  $0.5 \mu_B$  pro Atom für (A).

Dies gilt nur unter der Voraussetzung, daß sich das magnetische Moment des Ni in Kontakt mit Pd nicht geändert hat.

Die magnetische Polarisierung der Pd/Ni-Grenzfläche ist streng analog zur Polarisierung der magnetischen Cluster in Ni-Pd-Legierungen („Giant Moments“). Ihre Reichweite an der Ni/Pd-Grenzfläche stimmt quantitativ mit der Reichweite der „Giant Moments“ überein [Mat86]. Eine ähnliche Polarisierung wurde für ultradünne Pd-Schichten auf Fe festgestellt [Cel90, Web91].

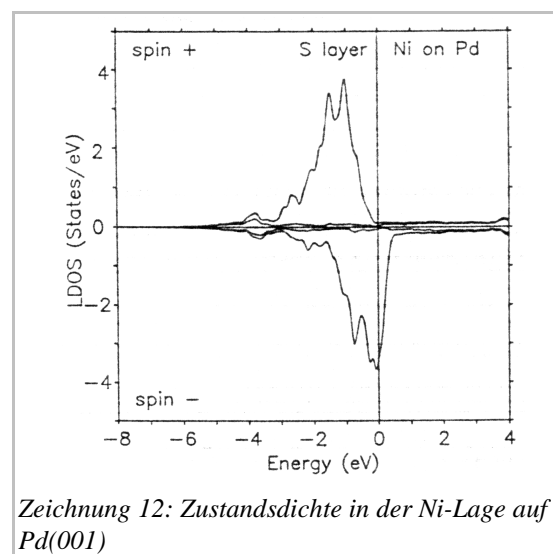


Zeichnung 11: Magnetisches Moment  $M$  von Pd-Monolagen auf 30 Monolagen (A) und 6 Monolagen (b) eines Ni(111)-Substrates (aus [Gra91]).  $d_{Pd}$  ist die Anzahl der Pd-Monolagen,  $M(\text{total})$  entspricht  $0.5 \mu_B$  pro Pd-Lage für A. Die durchgehenden Kurven stammen aus Rechnungen von J. Mathon [Mat88].

### 3.3 Rechnungen zur magnetischen Polarisierung von Pd in Kontakt mit Ni

S. Blügel [Blü88] untersuchte theoretisch ein System, bestehend aus einem Pd(001)-Einkristall, welcher mit einer Monolage Ni in einer (1x1) Überstruktur bedeckt war. Es ergab sich eine Erhöhung des magnetischen Moments pro Atom der Ni-Lage auf  $M_n=0.89 \mu_B$  gegenüber  $0.6 \mu_B$  im Ni-Volumen und  $M_n=0.68 \mu_B$  auf der Ni(001)-Oberfläche. Die Pd-Grenzlage ist mit  $M_n=0.24 \mu_B$  polarisiert, die zweite mit  $0.20 \mu_B$ .

Für eine Erläuterung dieser Werte zog S. Blügel die spinaufgespaltene Zustandsdichte der Ni-Lage heran (Zeichnung 12): Der Schlüssel zum Verständnis insbesondere des erhöhten magnetischen Moments im Ni liegt in der Hybridisierung zwischen den 3d-Elektronen des Ni und den 4d-Elektronen des Pd.



Zeichnung 12: Zustandsdichte in der Ni-Lage auf Pd(001)

Diese Hybridisierung bewirkt laut S. Blügel [Blü88] zweierlei.

Zum einen ist sie nicht so stark wie die  $4d-4d$ -Hybridisierung des  $Pd$ . Aus diesem Grund wird die lokale Bandbreite verschmälert. Zum zweiten wird die Zustandsdichte zu höheren Energien verschoben. Beide Effekte führen zu dem höheren Moment der  $Ni$ -Grenzschicht am  $Pd$  ( $0.89 \mu_B$ ) gegenüber der  $Ni$ -Oberfläche ( $0.68 \mu_B$ ).

Die für die im vorigen Unterpunkt angegebene Interpretation der Messungen von U. Gradmann notwendige Voraussetzung, nämlich ein unverändertes magnetisches Moment der  $Ni$ -Grenzlage wäre somit nicht mehr gegeben<sup>14</sup>.

### Experimenteller Ausblick

Experimentell sind die magnetischen Momente, welche von der Polarisierung der  $d$ -Elektronen herrühren, über verschiedene Methoden zugänglich. Solche Methoden sind beispielsweise Kerr-Spektroskopie (**MOKE**<sup>15</sup>), magnetischer Röntgendichroismus (**XMCD**<sup>16</sup>) und Neutronenreflektometrie.

Ein aktuelles Experiment zum Thema der magnetischen Polarisation ultradünner paramagnetischer Schichten in Kontakt mit  $Ni$  wurde von F. Wilhelm et al. [Wil00] durchgeführt. Ein System aus 6  $Ni$ -Lagen in Kontakt mit 5  $Pt$ -Lagen, welches sich periodisch wiederholend ein Viellagensystem ergab, wurde mit Hilfe der **XMCD** untersucht. Diese Methode erlaubt die Erstellung eines lagen aufgelösten magnetischen Profils, wobei die Beiträge von  $Ni$  und  $Pt$  separiert werden konnten. Es ergab sich eine Reduktion des magnetischen Moments der  $Ni$ -Grenzlage, das Moment ist dem in der  $Pt$ -Grenzlage induzierten Moment pro Atom von  $M_n=0.30(3) \mu_B$  etwa gleich. Die mittlere  $Ni$ -Lage weist ein gegenüber dem Volumenwert erhöhtes magnetisches Moment von  $0.68(7) \mu_B$  auf. Die mittlere  $Pt$ -Lage besitzt gegenüber der  $Pt$ -Grenzlage ein reduziertes Moment von  $0.04 \mu_B$ .

Verknüpft mit der Polarisation der  $d$ -Elektronen ist die der  $s$ - und  $p$ -Elektronen, welche mit den oben genannten Methoden nur teilweise meßbar ist.

Insbesondere die Polarisation der  $s$ -Elektronen ist aber über Hyperfeinwechselwirkungen zugänglich. Grundlegende Begriffe dieses Gebiets wie der Elektrische Feldgradient (**EF**G), das magnetische Hyperfeinfeld (**MHF**) sowie die Methode zur Messung dieser Größen, welche in dieser Arbeit angewendet wurde, werden im folgenden Abschnitt besprochen.

---

<sup>14</sup> Hier wird vorausgesetzt, daß der beschriebene Mechanismus im Wesentlichen für die Erhöhung des Moments verantwortlich ist, die Veränderungen durch die Gitteraufweitung der  $Ni$ -Schicht dagegen eine untergeordnete Rolle spielt.

<sup>15</sup> Magneto Optical Kerr Effect

<sup>16</sup> X-ray Magnetic Circular Dichroism