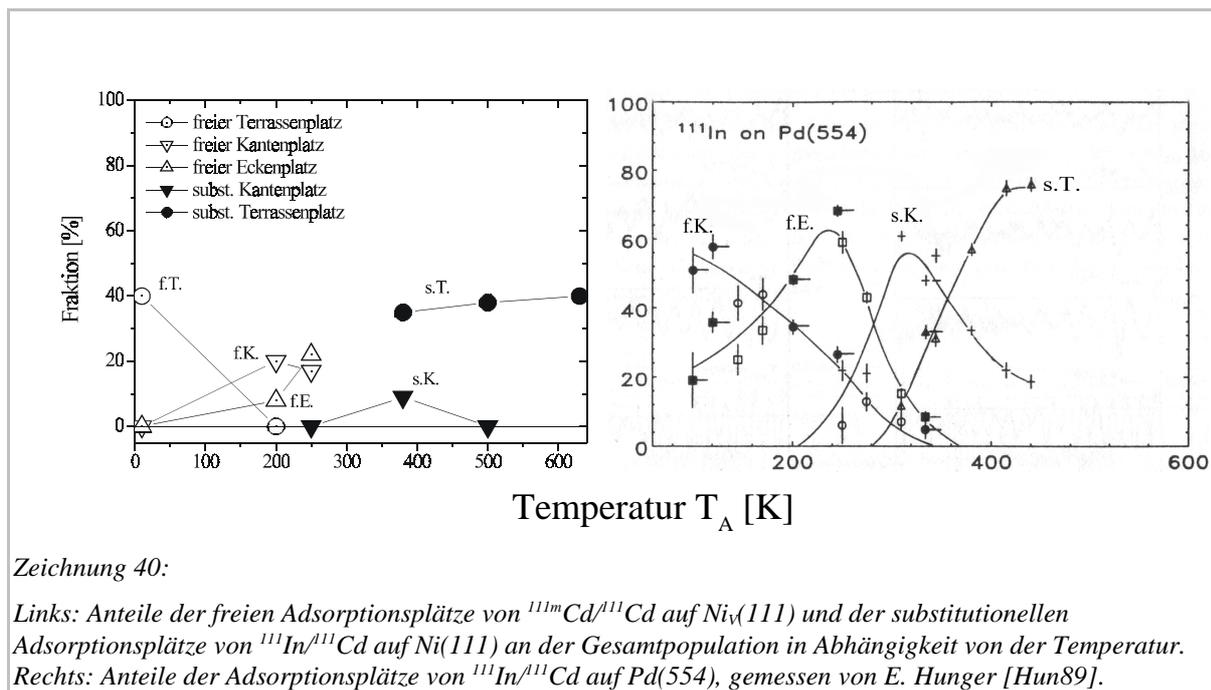


## II Diskussion

### II.1 Die Diffusion von Cd und In auf Ni

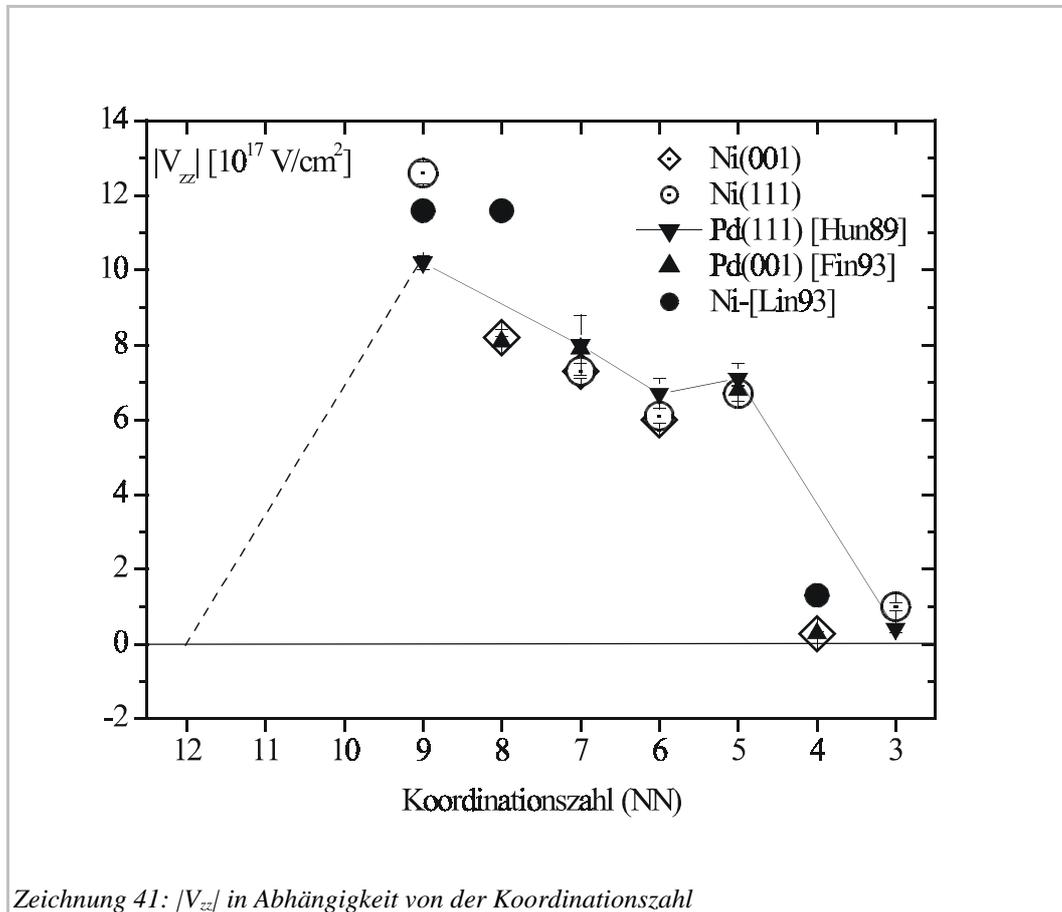
Die Diffusion von Eigen- und Fremdatomen auf Übergangsmetall-Einkristalloberflächen wurde allgemein bereits besprochen (siehe Seite 22). Sie wurde für den Fall von *In* und *Cd* auf *Pd(111)*-, *Pd(554)*- und *Pd(556)*-Einkristallen von E. Hunger [Hun89] ausgiebig untersucht. In dieser Arbeit fand keine systematische Untersuchung der Diffusionsphänomene auf *Ni(111)* und *Ni<sub>v</sub>(111)* statt. Trotzdem lassen sich einige qualitative Tendenzen aus den durchgeführten Messungen ableiten. Die Sondenatome wurden bei einer bestimmten Temperatur (siehe Tabelle 2, Seite 36) auf die *Ni(111)*-Oberfläche aufgebracht. Danach wurden sie für einen bestimmten Zeitraum auf die Anlaßtemperatur  $T_A$  getempert und dadurch zur Diffusion angeregt. Danach wurde die Probe auf die Meßtemperatur  $T_M$  abgekühlt, um die bei  $T_A$  auftretenden Diffusionseffekte „einzufrieren“. Die gesamte Präparation ist in Tabelle 2 auf Seite 36 zusammen mit den  $R(t)$ -Spektren dargestellt. Das Diffusionsverhalten der Mutterisotope  $^{111m}\text{Cd}$  und  $^{111}\text{In}$  wurde anhand des *EFG* des Tochterisotops  $^{111}\text{Cd}$  beobachtet. E. Hunger stellte keine wesentlichen Unterschiede im Diffusionsverhalten zwischen der Sonde  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  und  $^{111m}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$  fest, weswegen hier *Cd* und *In* gemeinsam betrachtet werden sollen. In Zeichnung 40 sind die Anteile (Fraktionen) der verschiedenen Sonden-Adsorptionsplätze an der Gesamtpopulation (100%) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.



Das Diffusionsverhalten der Sonden auf  $\text{Ni}_v(111)$  und  $\text{Ni}(111)$  entspricht im wesentlichen dem auf  $\text{Pd}(554)$ . Es zeigt, daß die Sonden ab einer bestimmten Temperatur, welche einer bestimmten Migrationsenergie entspricht, von freien zu substitutionellen Plätze übergehen. Auf dem  $\text{Ni}_v(111)$ -Kristall konnten bei  $T \leq 250 \text{ K}$  keine substitutionellen Adsorptionsplätze festgestellt werden. Für  $T \geq 380 \text{ K}$  treten keine freien  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ -Adsorptionsplätze auf  $\text{Ni}(111)$  auf. Ein höherer Anteil von Sonden mit uneinheitlicher Umgebung führt zu einem insgesamt kleineren Anteil der in Zeichnung 40 aufgeführten Sondenfraktionen mit einheitlicher Umgebung an der Gesamtpopulation als bei [Hun89]. Ursache hierfür ist der Schnittwinkel des hier verwendeten  $\text{Ni}_v(111)$ -Kristalls, der eine geringere Dichte wohldefinierter Stufen als der von E. Hunger verwendete  $\text{Pd}(554)$ -Kristall (Schnittwinkel =  $5.7^\circ$ ) besitzt.

## II.2 Der EFG am Cd auf Ni

Die gemessenen Werte für  $|V_{zz}|$  von Cd auf Ni- und Pd-Oberflächen sind in Zeichnung 41 graphisch zusammengefaßt.



Die  $|V_{zz}|$ -Werte für Ni(111) (Zeichnung 41) liegen (außer bei den Terrassenplätzen) leicht unter denen für Pd(111). Wie bei E. Hunger [Hun89] konnte auch in dieser Arbeit nicht zwischen *hcp*- und *fcc*-Platz unterschieden werden. Ursache hierfür können sein:

- Ein für beide Plätze nahezu gleicher **EFG** (Ein solcher Fall wäre laut B. Lindgren [Lin90] theoretisch nicht zu verstehen),
- Eine Bevorzugung eines Kantenplatzes (*hcp* oder *fcc*),
- Die Ausbildung von Ni-Kanten in einer bevorzugten Richtung ( $[1\bar{2}1]$  oder  $[\bar{1}12]$ ).

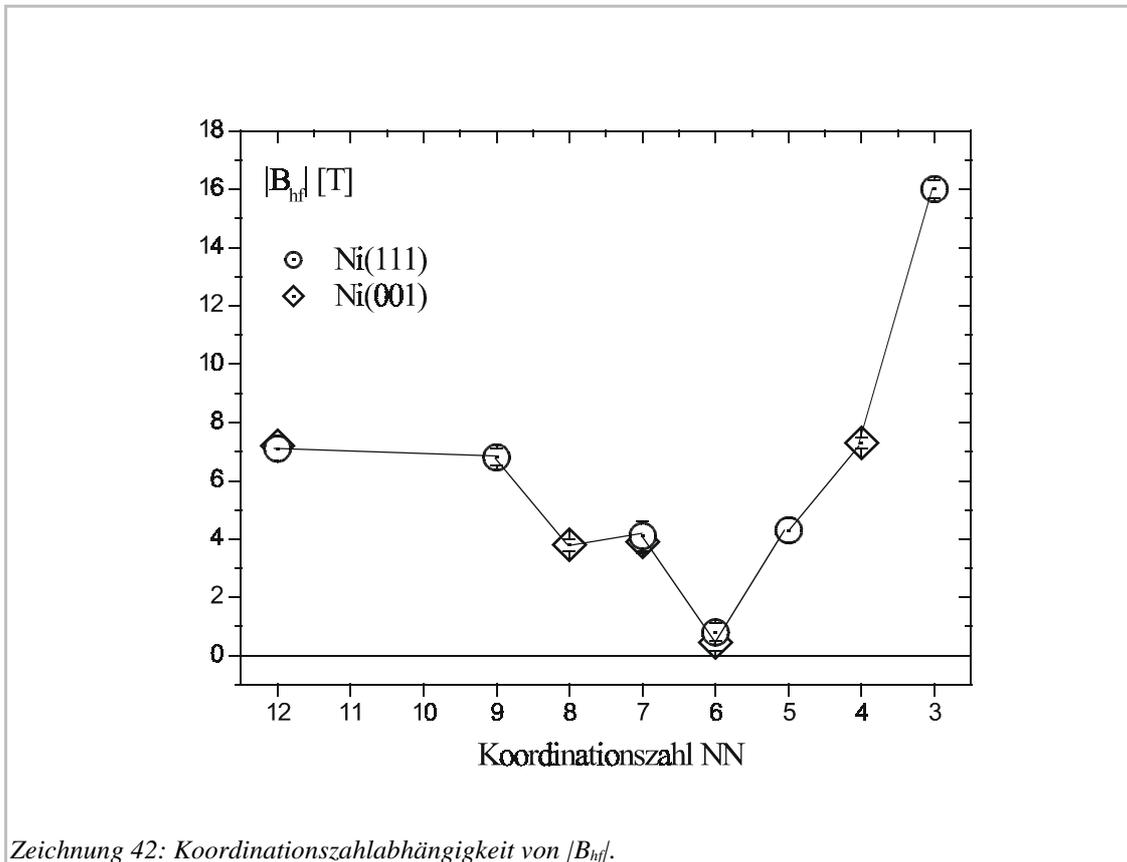
Für freie und substitutionelle Cd-Terrassenplätze auf Ni(001) und Ni(111) wurde der **EFG** von B. Lindgren [Lin93] mittels Clusterrechnungen auf Basis der **DFT** ermittelt. Die Ergebnisse sind in Zeichnung 41 dargestellt.

Cd ist ein *sp*-Element und laut B. Lindgren [Lin93] liefert die  $5p$ -Ladungsdichte den Hauptbeitrag zum **EFG**. Befindet sich die Sonde auf einem Terrassenplatz mit 3- oder 4-facher Rotationssymmetrie um die  $z$ -Achse, so sind die  $p_{x,y}$ -Orbitale degeneriert und der **EFG** ist parallel zu  $z$ . Die  $5p_z$  sowie  $p_{x,y}$ -Orbitale sind aufgrund der Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn in Richtung des Cd-Kerns kontrahiert. Für den freien Terrassenplatz gilt, daß das  $5p_z$ -Orbital und die  $5p_{x,y}$ -Orbitale etwa der gleichen Kontraktion unterliegen,  $V_{zz}$  ist fast 0. Beim substitutionellen Terrassenplatz dagegen ist die Ladungsdichte in der Ebene wesentlich stärker in Richtung Cd verschoben. Sie steuert einen hohen positiven Anteil zu  $V_{zz}$  bei.

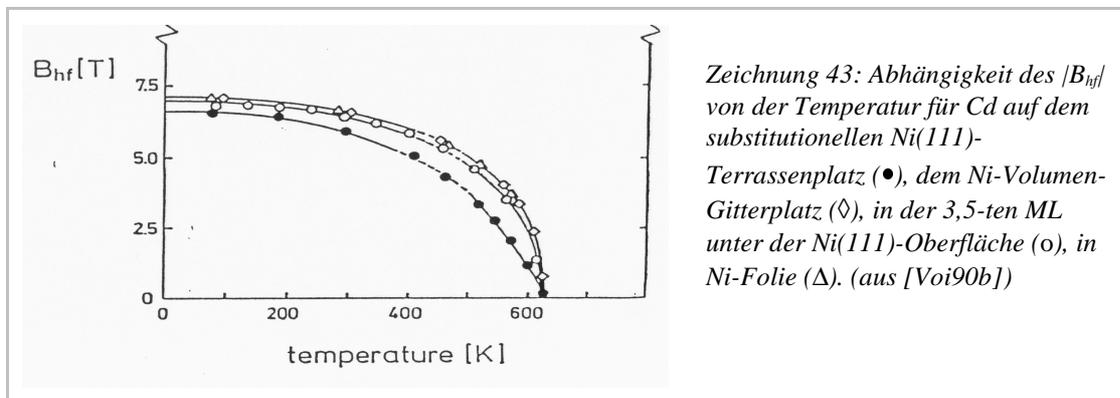
### II.3 Das MHF am Cd auf Ni

#### 3.1 Diskussion des Temperaturverhaltens

Die ermittelten Werte für  $|B_{hf}|$  sind in Zeichnung 42 in Abhängigkeit von der Koordinationszahl  $NN$  der Sonde auf dem jeweiligen Adsorptionsplatz graphisch dargestellt.



Von J. Voigt [Voi90b] ist die Abhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes am Cd im Ni-Volumen und auf dem substitutionellen Terrassenplatz auf Ni(111) und auf Ni(001) von der Temperatur vermessen worden (Zeichnung 43).



Für den dargestellten Fit legte er für  $T < 300 \text{ K}$  das Gesetz  $B_{hf} = B_{hf}(T=0)(1 - B_1 T^{3/2} - B_5 T^{5/2})$  zu Grunde (vgl. Gleichung {5}, Seite 9). Der Term mit der 3/2-Abhängigkeit beschreibt Anregungen von Spinwellen, der Term mit der 5/2-Abhängigkeit entspricht Anregungen höherer Ordnung nach der Theorie von Dyson [Dys56]. J. Voigt stellte fest, daß der 3/2-Term zur Reproduktion der gemessenen Temperaturabhängigkeit nicht berücksichtigt werden muß ( $B_1 \rightarrow 0$ ). Für  $Ni(111)$  ist  $B_5 = 0.82(9) \times 10^{-7} \text{ K}^{-5/2}$  und für  $Ni(001)$   $B_5 = 1.0(1) \times 10^{-7} \text{ K}^{-5/2}$  gegenüber  $B_5 = 0.42(1) \times 10^{-7} \text{ K}^{-5/2}$  im Ni-Volumen.

Für  $300 \text{ K} < T < T_C$  benutzte er  $B_{hf}[T] \sim (T_C - T)^\beta$  (vgl. Gleichung {4}, Seite 9). Wobei für den substitutionellen Terrassenplatz auf  $Ni(111)$  ein kritischer Exponent von  $\beta = 0.70(9)$  gegenüber  $\beta = 0.37(5)$  und, wie im Volumen, eine Curie-Temperatur von  $T_C = 630 \text{ K}$  ermittelt wurde.

Eine solche systematische Messung der Temperaturabhängigkeit des **MHF** konnte in dieser Arbeit für die übrigen Adsorptionsplätze nicht durchgeführt werden.

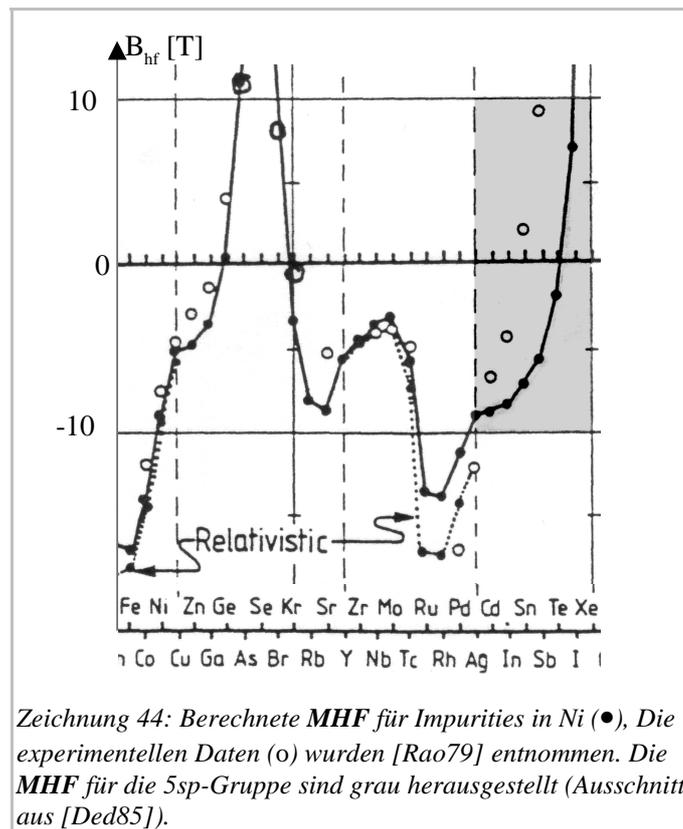
Um die hier bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Werte für das **MHF** vergleichen zu können, werden sie unter Zuhilfenahme der Werte von J. Voigt und der Annahme einer Curie-Temperatur von  $630 \text{ K}$  auf  $0 \text{ K}$  approximiert (Tabelle 3). Einschränkend ist folgendes anzumerken: Für die freien Adsorptionsplätze muß die Temperaturabhängigkeit von  $|B_{hf}|$  nicht unbedingt die Form von Zeichnung 43 besitzen. Als Indiz hierfür spricht der relativ große Unterschied zwischen den **MHF**-Werten zwischen dem freien Kantenplatz aus Messung 7 ( $|B_{hf}| = 3.9(4)T$ ) bei  $230 \text{ K}$  und Messung 8 ( $|B_{hf}| = 4.4(3)T$ ) bei  $180 \text{ K}$ . Die gleiche Tendenz ist für die freien Eckenplätze zu erkennen. Bei  $230 \text{ K}$  wurde ein **MHF** von  $|B_{hf}| = 0.8(3)T$  gemessen, bei  $180 \text{ K}$  ist  $|B_{hf}| = 1.0(6)T$ . Der Unterschied zum substitutionellen Terrassenplatz sollte aber nicht gravierend sein, so daß mit den Werten aus Tabelle 3 gearbeitet werden kann.

Adsorptionsplatz	Orientierung/NN	$ B_{hf}  [T] (0 \text{ K})$
Volumen-Gitterplatz	12	7.18(1)
substitutioneller Terrassenplatz	(111) / 9	6.65(9)
	(001) / 8	3.8(1)
substitutioneller Kantenplatz	<b>(111) / 7</b>	<b>4.7(5)</b>
	(001) / 7	4.6(4)
freier Eckenplatz	<b>(111) / 6</b>	<b>0,9(3)</b>
	(001) / 6	0.45(30)
freier Kantenplatz	<b>(111) / 5</b>	<b>4.5(3)</b>
freier Terrassenplatz	(001) / 4	7.3(2)
	<b>(111) / 3</b>	<b>16.0(3)</b>

Tabelle 3: Für  $T=0 \text{ K}$  approximierte **MHF**-Werte. Die in dieser Arbeit gewonnenen Meßpunkte sind fett herausgestellt.

## 3.2 Zum theoretischen Verständnis der Meßergebnisse: Cd in Ni

Die magnetischen Hyperfeinfelder von *sp*-Elementen in ferromagnetischen Wirtskristallen wurden theoretisch und experimentell oft untersucht. Übersichtsartikel von J. Kanamori et. al. [Kan81] und P.-H. Dederichs [Ded85] behandeln eine Vielzahl von Dichtefunktionalrechnungen zu diesem Thema. Neuere Rechnungen für *5sp*-Fremdatome im *Fe* wurden von S. Cottenier und H. Haas [CoH00] durchgeführt. Eine Zusammenstellung experimenteller und theoretischer Ergebnisse für Fremdatome im *Ni* findet man in Zeichnung 44.

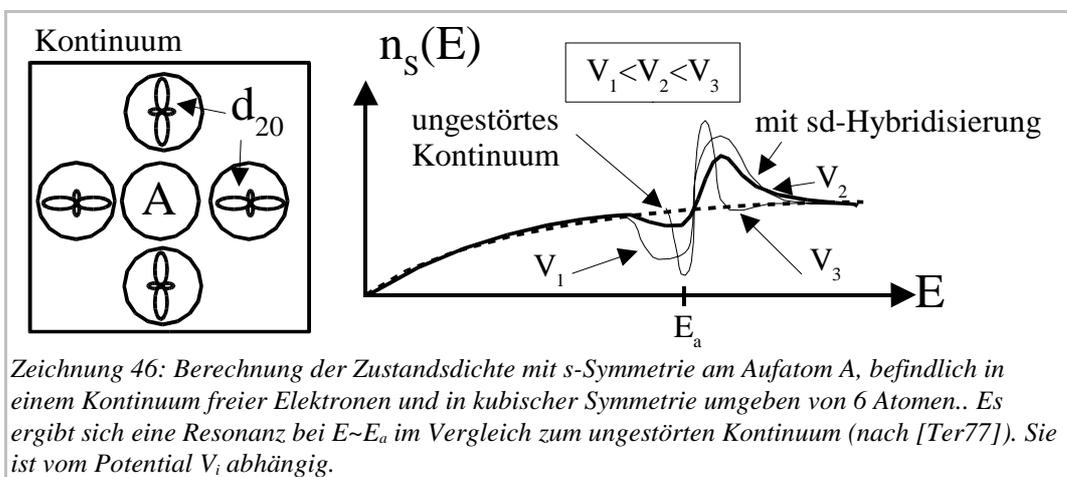
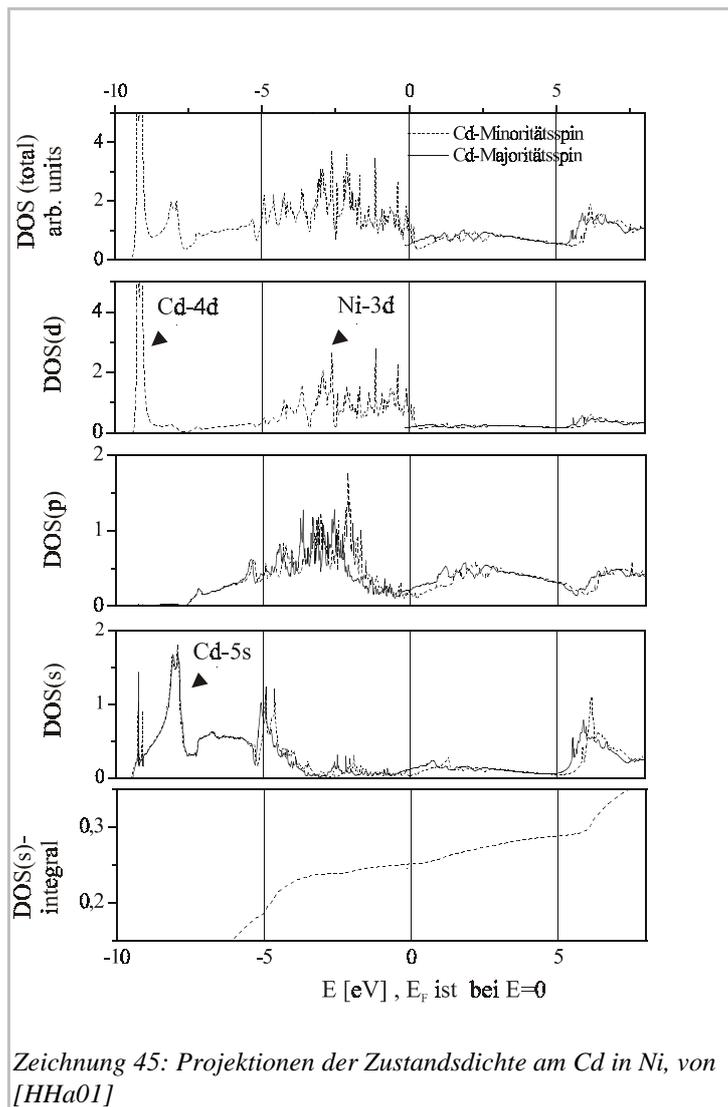


Zeichnung 44: Berechnete *MHF* für Impurities in Ni (●), Die experimentellen Daten (o) wurden [Rao79] entnommen. Die *MHF* für die *5sp*-Gruppe sind grau herausgestellt (Ausschnitt aus [Ded85]).

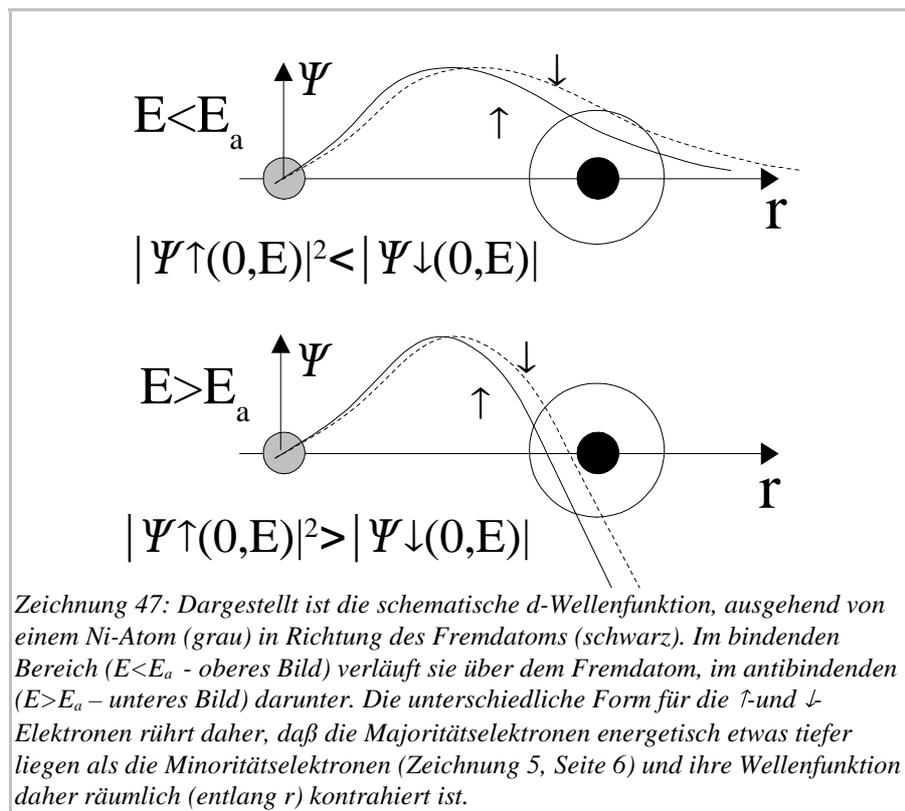
Um die in Zeichnung 42 dargestellten magnetischen Hyperfeinfelder verstehen zu können, wird zunächst die Zustandsdichte am *Cd* im *Ni* betrachtet. Von H. Haas [HHa01] wurde die spinaufgespaltene Zustandsdichte am  $Cd^{34}$ , befindlich auf einem Gitterplatz im *Ni*-Einkristall auf Basis der *FLAPW* im Rahmen der *DFT* errechnet. In Zeichnung 45 ist die Dichte der Minoritäts (gestrichelt)- und die Majoritätsspinzustände (durchgehend) dargestellt. Von oben nach unten findet man die totale *DOS*<sup>35</sup> und die Projektionen auf die *d*-, *p*- und *s*-Zustände am *Cd* im Valenzbereich. Man erkennt, daß die *Cd-4d*-Zustände (zweite Graphik von oben in Zeichnung 45) wie im *Cd*-Volumen stark lokalisiert sind. Sie befinden sich bei  $E-E_F = -9$  eV. Die *Ni-d*-Zustände befinden sich im Bereich um  $E-E_F = -5$  bis  $0$  eV und sind weniger stark lokalisiert. Sie zeigen eine Austauschspaltung und freie Zustände im Minoritätsband, d.h. die *Cd*-Sonde zerstört das magnetische Moment nicht. Da die Austauschspaltung essentiell nur von den *Ni-d*-Elektronen getragen wird, ist die *s-d*-Hybridisierung entscheidend verantwortlich für die Polarisierung der *s*-Elektronen und damit ihrer Aufspaltung am Fremdatomkern. Die Magnetisierungsdichte am Kernort ist gegeben durch:  $m(0,E) = |\Phi(0,E)_{\uparrow}|^2 - |\Phi(0,E)_{\downarrow}|^2$ . Die *s-d*-Hybridisierung ist ebenfalls entscheidend für die Form der *s*-Zustandsdichte verantwortlich. Insbesondere führt sie zu der in Zeichnung 45 (zweite Graphik von unten) erkennbaren Antiresonanz-Senke um  $E-E_F = 0$  eV.

34 Innerhalb einer atomaren Sphäre um das Fremdatom

35 Density Of States



Die Antiresonanz-Senke trägt fundamentalen Charakter. Man erhält sie bereits bei der Berechnung der Zustandsdichte mit  $s$ -Symmetrie einer in einem Kontinuum fast freier Elektronen befindlichen Hohlkugel, welche in einfach kubischer oder  $fcc$ -Symmetrie von 6 Atomen mit ausschließlich  $d_{(L=2,M=0)}$ -Elektronenorbitalen umgeben ist (Zeichnung 46). K. Terakura [Ter77] fand heraus, daß, daß sich Amplitude und Breite der Resonanz verändern, wenn man zur Simulation eines Atomrumpfes ein positives, rechtwinkliges Potential der Größe  $V_0$  am Ort der Hohlkugel einschaltet. Die Zustände, welche energetisch unterhalb der Antiresonanz-Senke liegen nennt man bindend, diejenigen oberhalb antibindend. Zum weiteren Verständnis werden die  $d$ -Wellenfunktionen der Zustände in den verschiedenen Energiebereichen betrachtet (Zeichnung 47). Während die  $d$ -Wellenfunktionen eines  $Ni$ -Atoms am Kernort keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen, zeigen sich an den Nachbar- und somit auch an den Fremdatomkernen, je nach Energiebereich, Schwänze und damit Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



**Ein qualitatives Verständnis des magnetischen Hyperfeinfelds am Cd-Kern in Ni kann nach H. Akai et al. [Aka90] gewonnen werden:**

1. Die Wellenfunktion der  $d$ -Minoritätszustände des Wirts ist für den bindenden Bereich Zustandsdichte ( $E < E_a$ ) stärker beim Fremdatom lokalisiert als die Wellenfunktion der  $d$ -Majoritätszustände (siehe Zeichnung 47). Für den antibindenden Bereich ( $E > E_a$ ) verhält es sich genau umgekehrt.
2. Zustände mit  $d$ -Symmetrie bezüglich eines  $Ni$ -Atoms (im Kontinuum fast freier  $sp$ -Elektronen, siehe Zeichnung 46) zeigen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort des Fremdatoms (siehe Zeichnung 47). Sie besitzen somit hinsichtlich des Fremdatoms eine Bahnkomponente mit  $s$ -Symmetrie und leisten einen erheblichen Beitrag zur  $s$ -Zustandsdichte ( $sd$ -Hybridisierung). Im bindenden Bereich ist die Amplitude  $\Psi(r=0)$  und damit der Beitrag der Minoritätszustände höher als der der Majoritätszustände. Im antibindenden Bereich ( $E > E_a$ ) verhält es sich genau umgekehrt.

Die *sd*-Austauschwechselwirkung<sup>36</sup> (Punkt 2) führt dazu, daß das magnetische Hyperfeinfeld, welches von den bindenden Zuständen produziert wird, negativ ist, während das von den antibindenden Zuständen hervorgerufene positiv ist. Beim *Cd* im *Ni*-Volumen liegt die Fermienergie ( $E_F$ ) etwa in der Antiresonanz-Senke, welche bindende und antibindende Zustände voneinander trennt (Zeichnung 45, unten). Das magnetische Hyperfeinfeld ist von den gefüllten bindenden Zuständen dominiert, also negativ. Dies erkennt man in der Integraldarstellung der *s*-Zustandsdichte in der unteren Graphik in Zeichnung 45. Das errechnete Fermi-Kontakt-Hyperfeinfeld beträgt  $B_{hf} = -10 T$  ( $-7.18(1) T$  im Experiment [Voi90b]). Die Rechnung wurde ohne Berücksichtigung der Gitterrelaxation durchgeführt<sup>37</sup>.

Bei den vorliegenden Experimenten wurde die Zahl der nächsten Nachbarn *NN* des *Cd* systematisch reduziert. Jeder Zahl nächster Nachbarn ist eindeutig eine Symmetriegruppe zugeordnet. Aus diesem Grunde wird im weiteren nur von der Koordinationszahl *NN* gesprochen. An dieser Stelle wird Folgendes postuliert:

***In Zeichnung 42 existiert ein Minimum nahe der Koordinationszahl 6. Genau hier findet ein Vorzeichenwechsel im Verlauf des magnetischen Hyperfeinfelds statt.***

Aus diesem Postulat ergibt sich die in Zeichnung 48 dargestellte Kurve. Sie soll, da der Vorzeichenwechsel nicht experimentell bewiesen ist, hier als Arbeitshypothese fungieren. Man kann die Kurve aus Zeichnung 48 ohne Zuhilfenahme des magnetischen Moments grob reproduzieren, wenn man von  $16 T$  für den freien Terrassenplatz ausgeht und jedes zusätzliche *Ni*-Nachbaratom einen bestimmten negativen Beitrag zum *MHF* liefert, welcher zwischen  $9 NN$  und  $12 NN$  verschwindet und zwischen  $3 NN$  und  $9 NN$  etwa konstant ist. Die Frage ist nun, ob eine solche Herangehensweise eine theoretische Rechtfertigung besitzt<sup>38</sup>.

Die Polarisierung der *s*-Valenzzustände unmagnetischer Fremdatome wie *Cd* rührt von der interatomaren Austauschwechselwirkung mit den magnetischen *Ni*-Nachbarn (transferiertes Feld) her ([Mav98], Seite 46). Die Größe des *MHF* als Differenz aus  $\uparrow$  und  $\downarrow$  - Zuständen ist dabei gegeben durch die spontanen Austauschspaltung, durch die Form der Zustandsdichten  $n^{\uparrow}(E, r=0)$  und  $n^{\downarrow}(E, r=0)$  und durch die Lage von  $E_F$ .

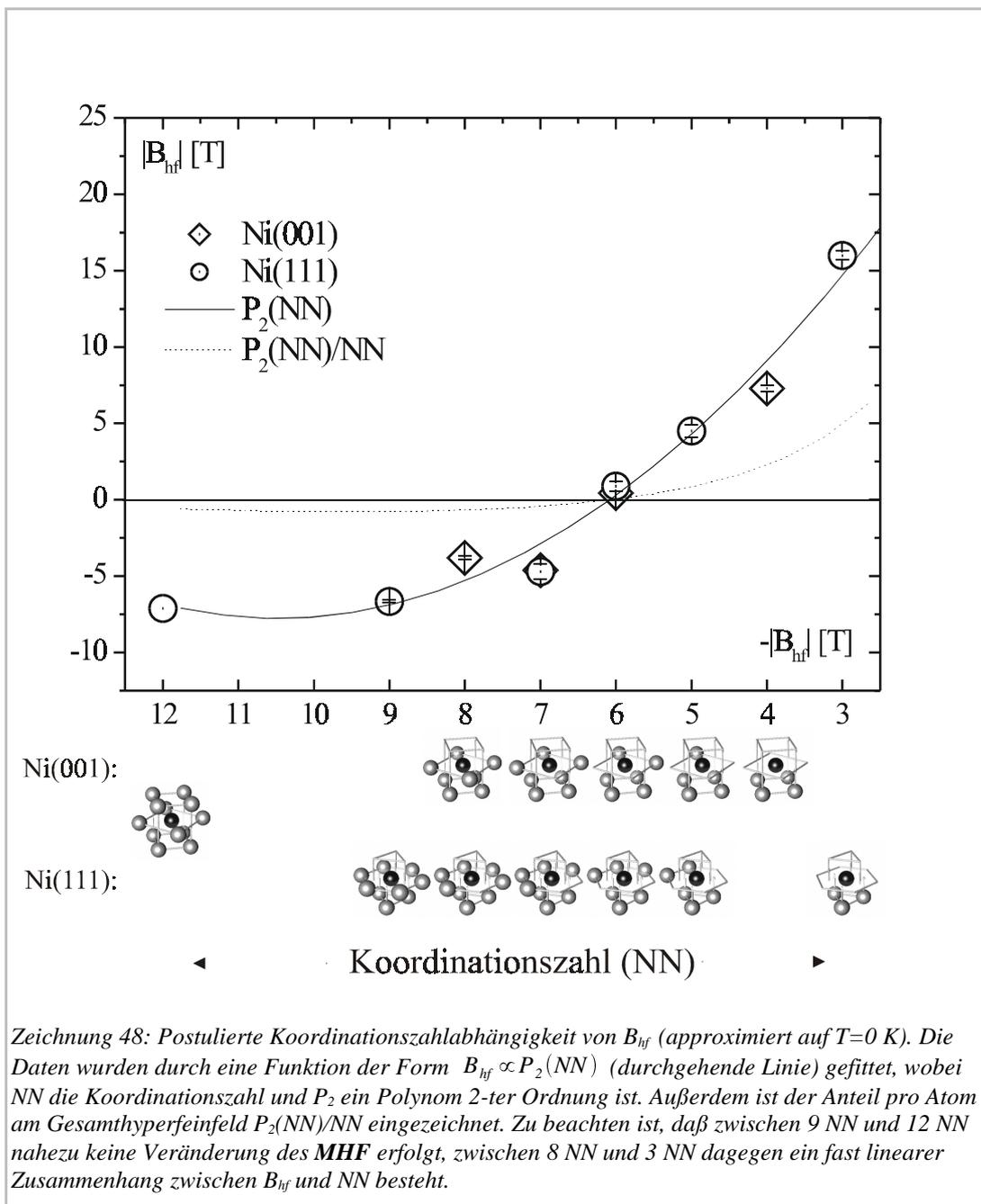
Beispielsweise zeigen *MHF* und magnetisches Moment eine ähnliche Temperaturabhängigkeit (Zeichnung 43, Seite 44). Beide Größen skalieren in diesem Fall in erster Näherung miteinander. Ursache hierfür ist die Reduktion der spontanen Austauschspaltung mit steigender Temperatur bis zu ihrem Verschwinden am Curie-Punkt  $T_C$ .

Ein ähnlicher Mechanismus wurde in früheren Abhandlungen (z.B. [Voi90b]) für die Abhängigkeit des *MHF* von der Koordinationszahl vermutet. Hierbei wurde davon ausgegangen, daß die Anzahl der magnetischen Nachbarn und damit das magnetische Moment der Sondenumgebung primär Einfluß auf die Austauschspaltung am Ort der unmagnetischen Sonde hat wobei die Reduktion der Zahl magnetischer Nachbaratome zu einer Reduktion des transferierten *MHF* führt (In der Umgebung unmagnetischer Nachbaratome, z.B. im *Pd* ist das *MHF* am *Cd* ebenfalls null). Zeichnung 48 zeigt allerdings eine vollständig andere Abhängigkeit.

36 Dipolare und *sd*-Kontaktwechselwirkung sind hier nicht dominant.

37 Umgekehrt können die magnetischen Eigenschaften der nächsten *Ni*-Nachbarn durch die Anwesenheit der Sondenatome verändert werden. Eine systematische theoretische Untersuchung für verschiedene *5sp* Elemente im *Fe*-Volumen findet sich bei [HaC00]. Im Falle der *Cd*-Sonde ergab sich eine Reduktion des Moments von  $2.2$  auf  $2.0 \mu_B$ , wobei die Einflüsse der Gitteraufweitung, das lokale Moment an der Position der Impurity und die Magnetisierungsänderung am Ort der nächsten *Fe*-Nachbarn getrennt behandelt werden konnte.

38 Für *Fe*-Sonden in *Fe(001)*-Oberflächenschichten gibt es auch keinen trivialen Zusammenhang zwischen *MHF* und magnetischen Moment. Ein Fallbeispiel hierfür [IFF93, Vortrag 19.23] zeigt einen Anstieg des Absolutbetrags des *MHF* am *Fe*-Kern (lagenaufgelöst) zwischen der Oberflächenlage *S* und dem Volumen (*S-7*) von etwa  $20 T$  auf etwa  $27 T$  in Form einer gedämpften Oszillation. Das magnetische Moment dagegen weist einen hierzu gegenphasig oszillierenden Abfall von etwa  $2.9 \mu_B$  auf  $2.12 \mu_B$  auf. Ursache hierfür ist die Überlagerung der intraatomaren Wechselwirkung zwischen den durch die *d*-Elektronen des eigenen Atoms polarisierten *s*-Elektronen (Dieser Beitrag wird als proportional zum magnetischen Moment angesehen.) und der interatomaren Wechselwirkung.

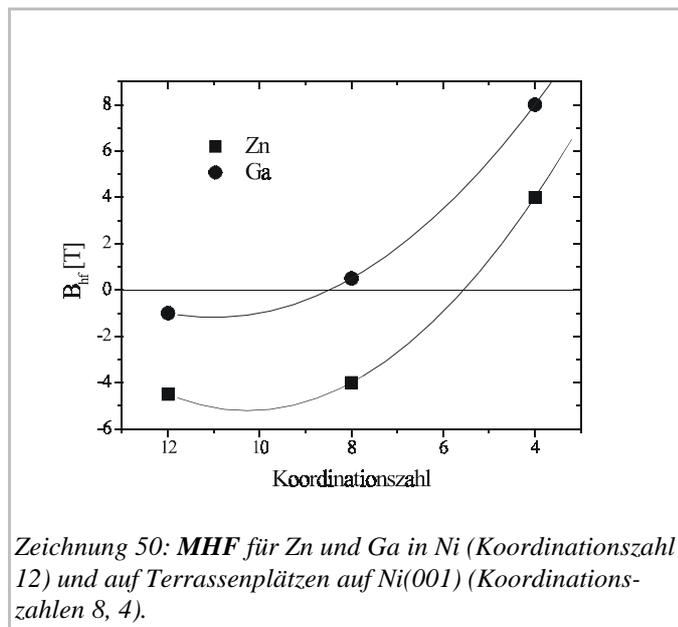
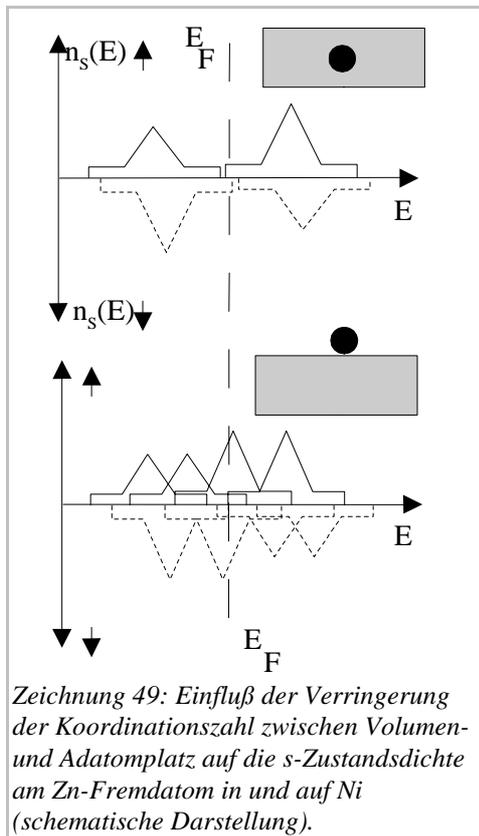


Der Grund dafür ist (in Analogie zum Ni-Volumen), daß für das **MHF** in der Hauptsache die Besetzung der bindenden und antibindenden Bereiche der *s*-Zustandsdichte nahe  $E_F$  verantwortlich ist (siehe Diskussion ab Seite 46). Diese ist wiederum sehr empfindlich auf Änderungen von Symmetrie und Koordinationszahl. Es ist also eine sehr genaue Betrachtung der Abhängigkeit der *s*-Zustandsdichte von der Koordinationszahl notwendig, um den in Zeichnung 48 gezeigten Trend zu verstehen.

Interessant ist, daß dieser Trend im grau herausgestellten Teil von Zeichnung 44 wiederzuerkennen ist. Mit steigender Ordnungszahl nimmt hier das **MHF** in ähnlicher Form zu wie in Zeichnung 48 mit fallender Koordinationszahl. Tatsächlich existiert hier ein direkter physikalischer Zusammenhang. Betrachtet man die x-Achse in Zeichnung 44, welche einen Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente darstellt, und geht, beginnend beim Cd nach rechts, so entspricht das einer schrittweisen Erhöhung der Ordnungszahl  $Z$ . Mit  $Z$  erhöht sich  $V_0$  und die in Zeichnung 46 angesprochene Deformierung der Zustandsdichte erfolgt.

Die Valenzzustände werden mit Elektronen aufgefüllt, was die antibindenden Zustände unter die Fermienergie verschiebt. Die Besetzung der antibindenden Zustände führt zu einem positiven Hyperfeinfeld (z.B. +9 T für Sb).

Durch die Erhöhung der Koordinationszahl bei gleichem Z erfolgt ein ähnlicher Prozeß. Ph. Mavropoulos [Mav98] wies darauf hin, daß es bei *sp*-Elementen auf der Ni(001)-Oberfläche zum einen wegen der gegenüber dem Volumen verringerte Koordinationszahl zu einer Reduktion der Hybridisierung zwischen den Zuständen des Fremdatoms und den *d*-Orbitalen der Ni-Substratatome kommt, wodurch der energetische Abstand zwischen den bindenden und antibindenden *s*-Zuständen verringert wird. Zum zweiten führt die reduzierte Symmetrie zu einer Aufspaltung innerhalb der bindenden und antibindenden Zustände. Es wurden u.a. Rechnungen für das dem Cd isoelektronische Zn durchgeführt. Auch hier liegt  $E_F$  für den Volumen-Gitterplatz in der Antiresonanz-Senke (Zeichnung 49, oben). Das **MHF** ist negativ. Befindet sich ein einzelnes Zn-Atom auf einem freien Terrassenplatz, so kommen die oben genannten Effekte zum Tragen und die antibindenden Zustände werden besetzt (Zeichnung 49, unten). Für das dem Cd isoelektronische Zn ergibt sich ein Vorzeichenwechsel  $-4.5 T^{39}$  (Volumen) über  $-4.0 T$  (substitutioneller Terrassenplatz) auf  $+4.0 T$  (freier Terrassenplatz). Das dem In isoelektronische Ga durchläuft einen Vorzeichenwechsel von  $-1 T$  über  $0.5 T$  auf  $8 T$ . In Zeichnung 50 erkennt man, daß das Verhalten des **MHF** zumindest für die drei berechneten Plätze, dem aus Zeichnung 48 entspricht.



Das **MHF** ergibt sich aus der Differenz aus Majoritäts- und Minoritätselektronen, also der Fläche unter der besetzten Zustandsdichte. Nimmt man aufgrund der Ähnlichkeit zwischen der Verschiebung des Fermi-niveaus durch die Erhöhung von  $Z$  und der Verringerung von  $NN$  in grober Näherung an  $E_F \propto -NN$ , so ergibt sich für den Bereich der Zustandsdichte um  $12 NN$ , d.h. wenn sich die Fermikante  $E_F$  direkt in der Antiresonanzsenke befindet (siehe Zeichnung 49):  $n^{\uparrow}(E) = A$ . Die Differenz der beiden Kurven ist:  $B_{hf} \sim \Delta \int_{E_F} n = \int_{E_F} n^{\uparrow} - \int_{E_F} n^{\downarrow} = const$ . Dies reproduziert den Bereich zwischen  $9 NN$  und  $12 NN$  in Zeichnung 48.

39 Experimentell wurden  $-2.96(3) T$  von H. H. Bertschat ermittelt [Ber74].

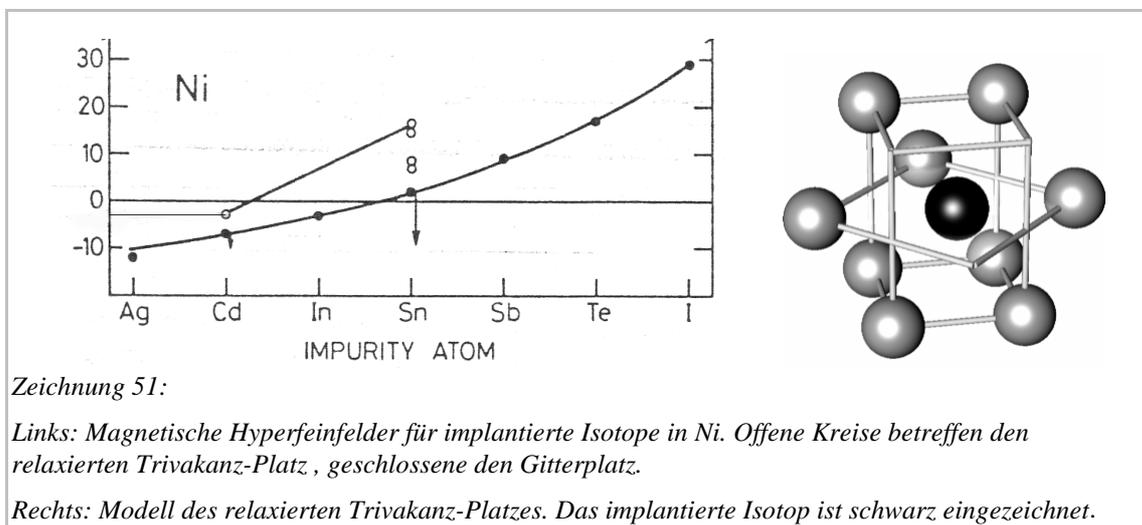
Für den Bereich des Peaks der antibindenden Zustände in Zeichnung 49 wird in grober Näherung ein konstanter Anstieg angenommen:  $n^{\uparrow}(E) = A \cdot E + B^{\uparrow}$ . Es folgt für das magnetische Hyperfeinfeld:

$B_{hf} \sim \Delta \int_{E_f} n = (B^{\downarrow} - B^{\uparrow}) \cdot E_f + C \sim (B^{\downarrow} - B^{\uparrow}) \cdot NN + C$ . Dies reproduziert grob den Bereich zwischen 9NN und 3NN in Zeichnung 48. Man kann also zeigen, daß allein das Konzept der Antiresonanz-Senke ausreicht, um den unterschiedlichen Verlauf der Funktion  $B_{hf}(NN)$  für substitutionelle und für freie Adsorptionsplätze zu erklären. Ein zusätzlicher Aspekt ist durch die stärkere Relaxation des (gegenüber Ni) größeren Cd Atoms auf den freien im Vergleich zu den substitutionellen Adsorptionsplätzen gegeben. Diese kann ebenfalls entscheidend für **MHF** sein.

Jedes Ni-Atom, welches, beginnend bei 3NN, der Nachbarschaft des Cd hinzugefügt wird, leistet einen gewissen negativen Beitrag zum **MHF**, wie bereits oben vermutet. Eine direkte Verbindung zum magnetischen Moment existiert allerdings nicht. Über die Tatsache, daß der treibende Parameter sowohl für die Vergrößerung des Moments (Zeichnung 7, Seite 9) als auch für die des **MHF** (Zeichnung 48, Seite 50) die Verringerung der Koordinationszahl ist, sind beide Größen allerdings indirekt verknüpft.

### 3.3 Weitere Hinweise auf die Richtigkeit der Arbeitshypothese (Zeichnung 48):

Messungen von magnetischen Hyperfeinfeldern von *sp*-Elementen in Ferromagneten mit reduzierter Koordinationszahl wurden bereits seit den 1970er Jahren durchgeführt [Wey88]. Man implantierte radioaktive Isotope mit einer Energie von 60-100 keV bei tiefen Temperaturen in Ni-Einkristalle. Durch schrittweises Tempern konnte man verschiedene Sondenplätze mit einer bestimmten Anzahl von Vakanzen (Fehlstellen) im Volumen präparieren. Als Meßmethode diente ebenfalls die **PAC**-Spektroskopie, unterstützt durch  $e^-$  und  $e^+$  Channeling-Experimente. Zeichnung 51 zeigt eine Übersicht über die magnetischen Hyperfeinfeldern von verschiedenen Isotopen auf einem relaxierten Trivakanz-Platz (offene Kreise) und einem Gitterplatz (geschlossene Kreise) im Ni. Die Nachbarumgebung der Sonde auf dem Trivakanzplatz ist rechts dargestellt.



Das magnetische Hyperfeinfeld im Ni-Volumen (-7.2 T) wird durch die Trivakanz, welche einer Verringerung der Koordinationszahl von 12 auf 8-9 entspricht, auf -2.73(3) T erhöht. Die Messung des magnetischen Hyperfeinfelds am Cd in Ni wurde von C. Hohenemser [Hoh77] durchgeführt. Hinsichtlich Größenordnung und Richtung stimmt der ermittelte Wert mit dem in dieser Arbeit gemessenen Trend (Zeichnung 48) überein. Eine schrittweise Druckerhöhung, durchgeführt von L. Chow et al. [ChZ92] auf 40 kbar ließ den Betrag des **MHF** am Cd auf dem Trivakanzplatz linear um den Faktor 1.04(2) und auf dem Gitterplatz um den Faktor 1.022(2) steigen (Der Pfeil in Zeichnung 51 gibt hierfür die Tendenz an). Die mit der Druckerhöhung einhergehende Verkleinerung des Gitters entspricht einer effektiven Erhöhung der Koordinationszahl. Von L. Chow et al. werden als Gründe für dieses Verhalten angegeben, daß zum einen das magnetische Moment bei Druckerhöhung sinkt, was sich letztendlich auf das transferierte **MHF**

auswirken kann, und das antibindende s-Zustände über die Fermikante geschoben werden, was wiederum zur einem stärker negativen **MHF** führt.

### 3.4 Einfluß der Orientierung der Unterlage

Die Orientierung der Ni-Unterlage wirkt sich nur gering auf das magnetische Hyperfeinfeld aus. Auf äquivalenten Plätzen (gleiche Koordinationszahl, gleiche Symmetrie), wie dem freien Eckenplatz und dem substitutionellen Kantenplatz ist das magnetische Hyperfeinfeld bei gleicher Temperatur von Cd auf Ni(111) nur um etwa 10-15 % größer als auf Ni(001).

### 3.5 Einfluß der Symmetrie

Die Reduktion der Koordinationszahl verringert zum einen die Zahl der Bindungspartner und zum anderen die Umgebungssymmetrie des Cd-Fremdatoms.

Bei gleicher Oberflächensymmetrie ( $C_{3v}/C_{4v}$ ) aber unterschiedlicher Koordinationszahl ( $9NN \rightarrow 8NN$  und  $4NN \rightarrow 3NN$ ) unterscheiden sich die **MHF** zumindest für die Terrassenplätze deutlich. Da der Einfluß der Unterlage auf das **MHF** nicht sehr groß sein sollte, bedeutet dies, daß tatsächlich die Zahl der Bindungspartner der treibende Parameter für die in Zeichnung 48 dargestellte Abhängigkeit  $B_{hf} \propto P_2(NN)$  ist.

Der tatsächliche Anteil der Symmetriebrechung an der Abhängigkeit des **MHF** von  $NN$  ist für Einzelfälle abschätzbar:

Eine Abweichung von dem Trend  $B_{hf} \propto P_2(NN)$  erkennt man in Zeichnung 48 beim Übergang vom substitutionellen Terrassenplatz auf Ni(001) zum substitutionellen Stufenplatz auf gleicher Unterlage ( $8NN \rightarrow 7NN$ ). Die magnetischen Hyperfeinfelder sind hier nahezu gleich (was eine Abweichung vom allgemeinen Trend darstellt), die Symmetrie unterscheidet sich jedoch.

Von J. Voigt [Voi90b] wurden die Hyperfeinfelder am Cd auf der Ni(110)-Oberfläche untersucht. Der substitutionelle Terrassenplatz besitzt, wie der substitutionelle Kantenplatz auf Ni(111) und Ni(001), 7 nächste Nachbarn und weist einen **EFG** von  $V_{zz} = 8.3(2)10^{17} \text{ V/cm}^2$ ,  $\eta = 0.88$  auf. Dieser **EFG** ist dem des substitutionellen Kantenplatzes auf der Ni(111)-Oberfläche im Rahmen der Fehlergrenzen gleich. Das **MHF** wurde von J. Voigt, je nach Richtung, mit  $|B_{hf}| = 3.0(2)T$  und  $|B_{hf}| = 3.5(3)T$  angegeben. Es ist damit etwas kleiner, als das **MHF** am Cd-Kern auf den substitutionellen Kantenplätzen mit  $|B_{hf}| = 3.9(4)T$  für Ni(001) und  $|B_{hf}| = 4.1(5)T$  für Ni(111). Da die Anzahl der nächsten Nachbarn in allen drei Fällen gleich ist, muß die unterschiedliche Umgebungssymmetrie der Sonde und/oder die Orientierung der Unterlage für die Differenz in den **MHF** verantwortlich sein. Während der substitutionelle Terrassenplatz auf Ni(110)  $C_{2v}$ -Symmetrie besitzt, haben die substitutionellen Kantenplätze  $C_{1s}$ -Symmetrie.

### 3.6 Oberflächenzustände

Der Einfluß von asymmetrischen Oberflächenzuständen muß zur Erklärung der magnetischen Hyperfeinfelder ebenfalls in Betracht gezogen werden. M. Donath [Don94] fand für Ni(111)-Oberflächen mittels Photoemission etwa 1 eV oberhalb von  $E_F$  einen magnetischen Oberflächenzustand am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone im sp-gap. Die Austauschspaltung beträgt bis zu 100 meV (300 meV im Ni-Volumen). Die Minoritäts- überwiegen die Majoritätszustände. Dieser Zustand sollte laut [Don94] einen relevanten Beitrag zur Zustandsdichte liefern. In wieweit das in dieser Arbeit gemessene **MHF** von einem derartigen Oberflächenzustand beeinflusst wird, kann in diesem Rahmen nicht beantwortet werden.