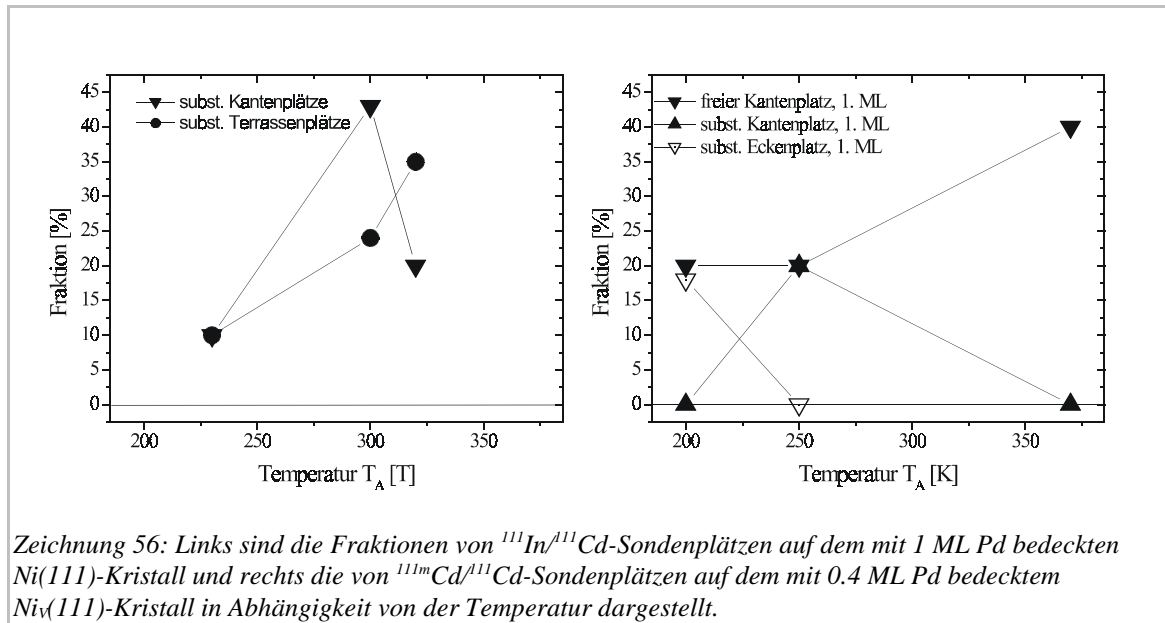


## III Diskussion

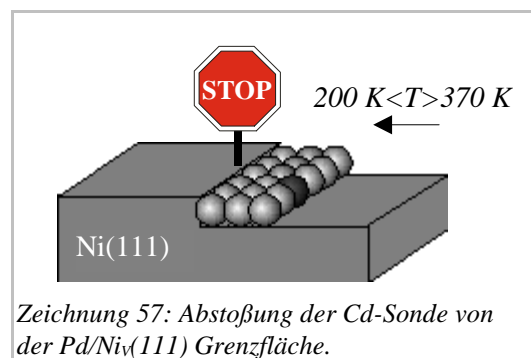
### III.1 Die Diffusion von Cd und In auf Pd/Ni

Zeichnung 56 zeigt den Anteil der Sonden (Fraktion) auf den einzelnen Adsorptionsplätzen an der Gesamtpopulation in Abhängigkeit von der Temperatur, links für  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  auf dem mit einer Monolage Pd bedeckten Ni(111)-Kristall, rechts für  $^{111m}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$  auf dem mit 0.4 Monolagen Pd bedeckten Ni<sub>v</sub>(111)-Kristall.



Das Diffusionsverhalten von In auf mit 1 ML Pd bedecktem Ni(111) unterscheidet sich deutlich von dem auf Ni(111) und Pd(111) (Zeichnung 40, Seite 42). Substitutionelle Terrassenplätze traten hier schon bei einer Temperatur von 230 K auf, auf Pd(111) dagegen erst ab 370 K [Hun89] und auf Ni(111) ab 300 K [Voi90b]. Das Diffusionsverhalten von Cd auf Pd bedecktem Ni<sub>v</sub>(111) entspricht weder dem auf unbedecktem Ni<sub>v</sub>(111), noch dem auf Pd(554) [Hun89]. Auf diesen beiden Oberflächen konnten bei Temperaturen  $\leq 250$  K ausschließlich freie Adsorptionsplätze identifiziert werden (Zeichnung 40, Seite 42). Beim Pd/Ni<sub>v</sub>(111) dagegen treten bei 200 K bereits substitutionelle Adsorptionsplätze auf. Oberhalb einer Temperatur von 250 K findet man ausschließlich substitutionelle Adsorptionsplätze.

Beide Punkte implizieren eine erhöhte Beweglichkeit der Pd- und Cd-Atome auf Ni(111) gegenüber Pd(111). Im Gegensatz zum Pd bedeckten Ni(111)-Einkristall treten beim Pd bedeckten Ni<sub>v</sub>(111)-Kristall keine substitutionellen Terrassenplätze auf. Ursache hierfür ist nicht das eventuell unterschiedliche Diffusionsverhalten der Sonden  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  und  $^{111m}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$ , sondern die Stufung und die mit 0.4 ML geringere Pd-Bedeckung des Ni<sub>v</sub>(111)-Kristalls. Aufgrund der Gitterfehlpassung von Ni < Pd < Cd ist eine Abstoßung des Cd von der horizontalen Pd/Ni(111)-Grenzfläche in Richtung des Pd (Zeichnung 57) oder der Einfang an Pd/Ni-Korngrenzen (undefinierte Umgebung) denkbar.



Zeichnung 57: Abstoßung der Cd-Sonde von der Pd/Ni<sub>v</sub>(111) Grenzfläche.

Eine Abstoßung der Sonden von der  $Ni/Pd$ -Grenzfläche in Richtung des  $Pd$  konnte auch vertikal beobachtet werden. Im folgenden Experiment wurde  $Pd$  sukzessive auf den  $Ni(111)$ -Kristall aufgedampft, in dessen oberste Atomlage  $^{111}In/^{111}Cd$ -Sondenatome auf substitutionellen Terrassenplätzen positioniert waren (Zeichnung 58).

Die Präparation der Sondenfraktionen, die zu den einzelnen Spektren führten verlief wie folgt:

1) Zeichnung 58, oben (Messung 2)

- Bei  $300\text{ K}$  wurden die  $^{111}In/^{111}Cd$ -Sonden aufgebracht.
- Anschließend wurde der Kristall für  $20\text{ min}$  auf  $500\text{ K}$  und für  $30\text{ min}$  auf  $630\text{ K}$  getempert.
- Schließlich wurde bei  $340\text{ K}$  gemessen.

Es ergab sich eine Sondenfraktion:

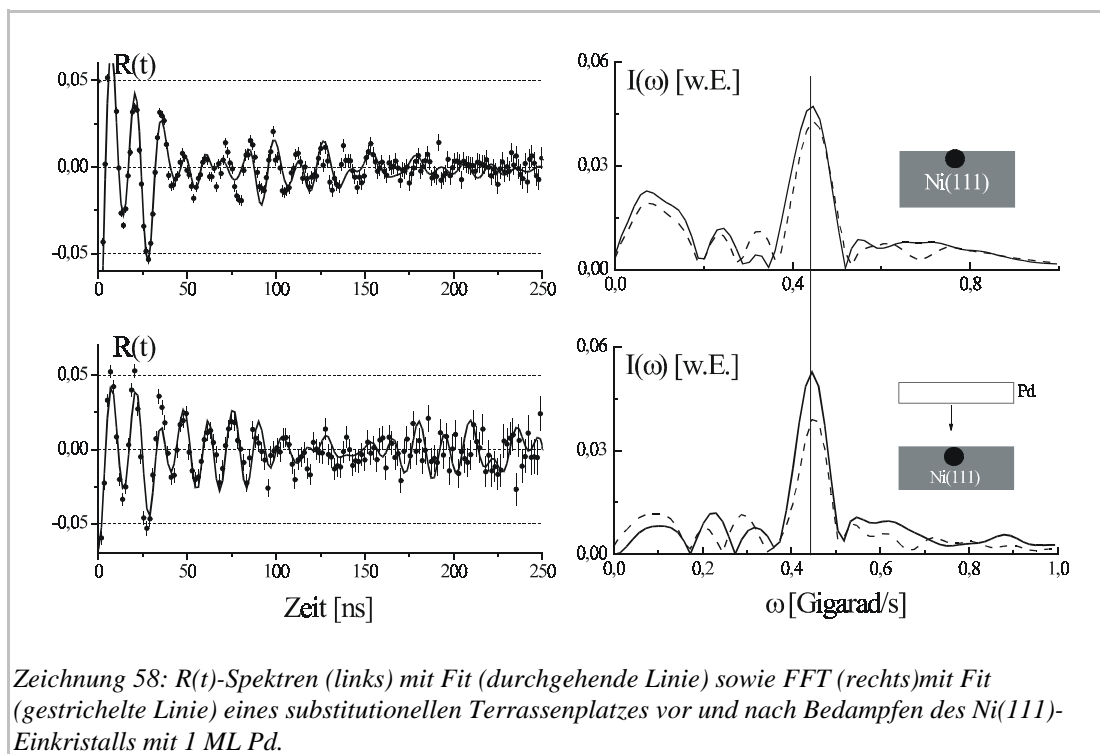
- $65\%$  der Sonden befinden sich auf einem substitutionellen Terrassenplatz in der oberste  $Ni$ -Lage mit einem  $EFG$  von  $|V_{zz}| = 12.3(3) \cdot 10^{17}\text{ V/cm}^2$ ,  $\eta = 0$ ,  $\alpha, \beta, \gamma = 0^\circ$ .  
Das magnetische Hyperfeinfeld beträgt  $|B_{hf}| = 6.6(2)\text{ T}$ .

2) Zeichnung 58, unten

- Bei  $200\text{ K}$  wurde  $1\text{ ML Pd}$  auf den obigen Kristall aufgebracht.
- Schließlich wurde bei  $200\text{ K}$  gemessen.

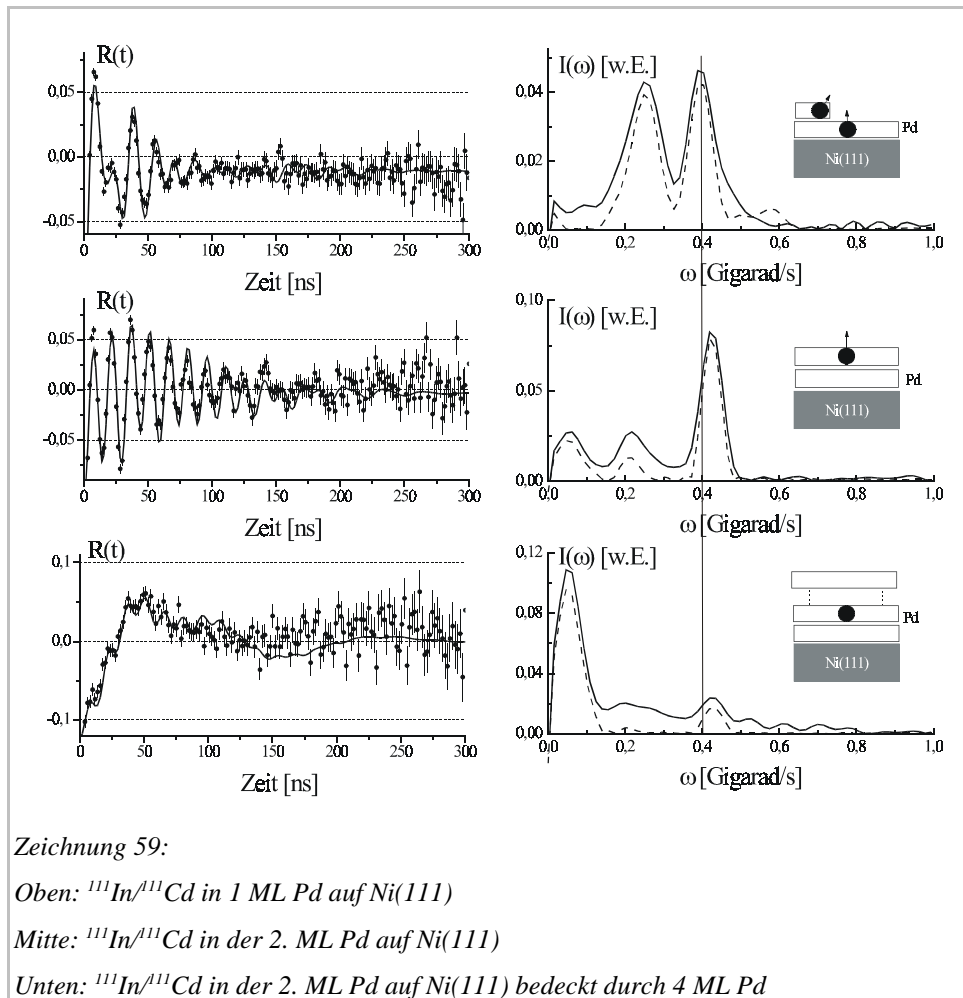
Es ergab sich eine Sondenfraktion:

- $40\%$  der Sonden befinden sich auf einem substitutionellen Terrassenplatz in der  $Pd$ -Lage mit einem  $EFG$  von  $|V_{zz}| = 12.1(3) \cdot 10^{17}\text{ V/cm}^2$ ,  $\eta = 0$ ,  $\alpha, \beta, \gamma = 0^\circ$ .  
Das magnetische Hyperfeinfeld beträgt  $|B_{hf}| = 4.5(3)\text{ T}$ .



Eine Bedeckung der Sonde durch Pd gelang nicht. Vielmehr sind die Sonden in die Pd-Lage diffundiert. Hierfür spricht der etwa gleiche *EFG* vor und nach dem Bedampfen. Für bedeckte Sonden (kubische Umgebung) sollte er stark reduziert sein. Das *MHF* am Cd vor und nach dem Bedampfen unterscheidet sich jedoch.

In einem zweiten Experiment wurden die  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ -Sonden zunächst auf einen mit einer Monolage Pd bedeckten Ni(111)-Einkristall aufgebracht, auf welchen anschließend weitere Pd-Monolagen aufgedampft wurden. Es ergaben sich die in Zeichnung 59 dargestellten Spektren:



Die Präparation der Sondenfraktionen, die zu den einzelnen Spektren führten verlief wie folgt:

1) Zeichnung 59, oben (Messung 8a)

- Bei 300 K wurden zunächst 1.2 ML Pd auf die Ni(111)-Oberfläche aufgedampft.
- Bei gleicher Temperatur wurden anschließend die  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ -Sonden aufgebracht.
- Schließlich wurde bei 300 K gemessen.

Es ergaben sich zwei Sondenfraktionen:

- 24% der Sonden befinden sich auf einem substitutionellen Terrassenplatz in der 1. Lage mit einem *EFG* von  $|V_{zz}| = 10.9(3) \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$ ,  $\eta = 0$ ,  $\alpha, \beta, \gamma = 0^\circ$ .  
Das magnetische Hyperfeinfeld beträgt  $|B_{hf}| = 4.5(8) T$ .
- 43 % der Sonden befinden sich auf einem substitutionellen Kantenplatz in der 2. Lage mit einem *EFG* von  $|V_{zz}| = 0.79(2) \cdot 10^{18} \text{ V/cm}^2$ ,  $\eta = 0.9(1)$ ,  $\beta = 20(15)^\circ$ .  
Das magnetische Hyperfeinfeld beträgt  $|B_{hf}| = 0.5(4) T$ .

Beide Fraktionen sind stark gedämpft. Ursache hierfür ist das Präparationsverfahren. Im Gegensatz zu Messung 8 wurde die Probe nicht getempert. Daher hatten sie weniger Gelegenheit zur Selbstorganisation und das **MHF** weist einen hohen Fehler auf.

### 2) Zeichnung 59, Mitte (Messung 11)

Auf diesen Kristall wurde bei einer Temperatur von  $300\text{ K}$  eine weitere Monolage aufgedampft. Die Auswertung des  $R(t)$ -Spektrums ergab eine substitutionelle Terrassenfraktion von  $60\%$  mit folgenden Hyperfeinparametern:

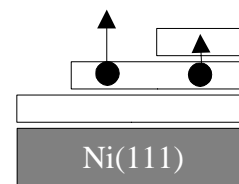
- Der **EFG** ist  $|V_{zz}| = 11.3(2) \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$ ,  $\eta = 0$ ,  $\alpha, \beta, \gamma = 0^\circ$ .
- Das **MHF** beträgt  $|B_{hf}| = 1.0(4) T$ .

Anhand des nahezu unveränderten **EFG** erkennt man, daß die  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  Sonden von der Grenzschicht in Richtung des *Pd* abgestoßen worden und in die zweite, also die oberste Lage segregiert sind<sup>39</sup>. Das Spektrum ist nicht so stark gedämpft, wie das aus Messung 8a. Das liegt daran, daß *Pd* konstant in (111)-Konfiguration aufwächst, es zwischen erster und zweiter Monolage also keine Inkommensurabilität gibt. Die Sonden sind nicht auf einen Selbstorganisationsprozeß angewiesen, um äquivalente Plätze einzunehmen. Außerdem fand durch das Hinzudampfen von *Pd* eine vielfältige Diffusion auf der Oberfläche mit Ausheileffekt statt.

### 3) Zeichnung 59, unten (Messung 13)

Der Kristall wurde bei  $300\text{ K}$  mit weiteren 4 Monolagen bedeckt. Es ergab sich ein Spektrum mit zwei Sondenfraktionen.

- Die erste ( $50\%$ ) mit einer Frequenz von etwa  $0.05\text{ Gigarad/s}$  kann hinsichtlich **EFG** und **MHF** nicht eindeutig interpretiert werden. Setzt man reine Quadrupolwechselwirkung voraus, so ist sie dadurch zu erklären, daß die Sonde in die 2. Lage unter der Oberfläche diffundiert sind (Zeichnung rechts - die Pfeilgröße symbolisiert die Größe von  $|V_{zz}|$ ). Allerdings ist auch eine Interpretation als reine magnetische Dipolwechselwirkung möglich (siehe voriger Abschnitt, Seite 57).



- Bei der zweiten Sondenfraktion ( $10\%$ ) handelt es sich um unbedeckte substitutionelle Terrassenplätze. Sie entstehen, da *Pd* ab der zweiten Lage nicht mehr Lage für Lage auf *Ni(111)* wächst und somit einen Teil der Sonden nicht bedeckt wurde oder da Sonden während des Aufdampfens von *Pd* durch **MBE** in die Oberflächenlage diffundiert sind. Der **EFG** ist  $|V_{zz}| = 11.2(3) \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$ ,  $\eta = 0$ ,  $\alpha, \beta, \gamma = 0^\circ$ , das magnetische Hyperfeinfeld ist nicht bestimmbar.

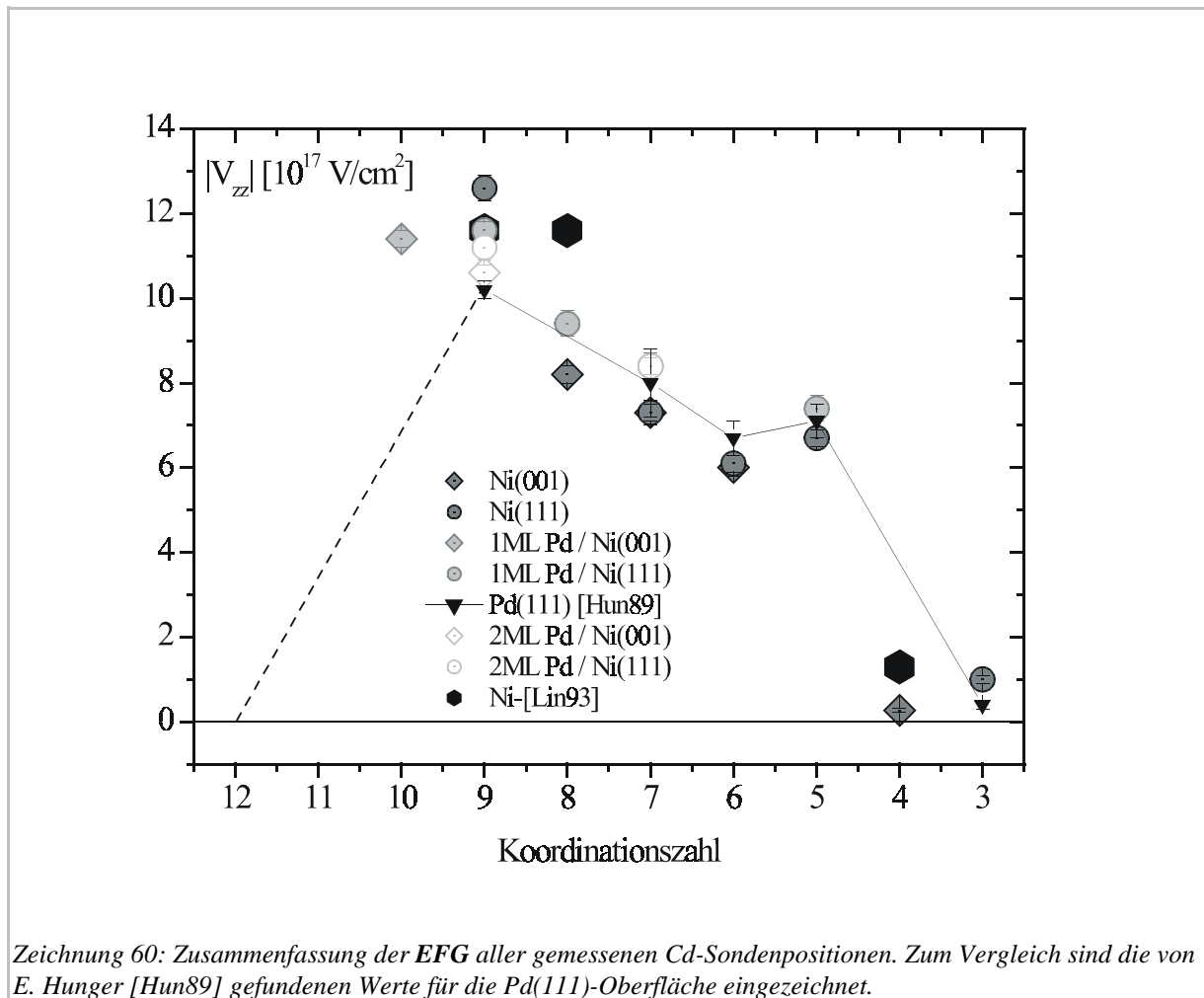
Eine auffällige Tatsache ist, daß sich die  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$  - Sonden bei  $300\text{ K}$  in der 2. Monolage *Pd* auf *Ni(111)* durch weitere *Pd*-Schichten bedecken ließen. In der ersten Monolage *Pd* auf *Ni(111)* war dies bei Temperaturen  $>270\text{ K}$  nicht möglich. Die Sonde verhält sich somit in der zweiten Lage *Pd* auf *Ni* wie in der obersten Lage eines *Pd*-Einkristalls. Hier gelingt die Bedeckung der Sonde mit weiteren *Pd*-Schichten bei ebenfalls  $300\text{ K}$  [Ber97].

Eine Bedeckung dieser Sonde in der obersten *Ni*-Lage durch weitere *Ni*-Schichten war J. Voigt [Voi90b] nur bei Temperaturen unter  $100\text{ K}$  möglich.

<sup>39</sup> Ein ähnlicher Effekt wurde von [Ber98] für  $^{111m}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$ -Sonden auf *Ni(001)*-Terrassenplätzen bei Bedeckung mit 1 ML *Pd* festgestellt.

## III.2 Der EFG am Cd auf Pd/Ni

Eine Zusammenfassung der  $|V_{zz}|$ -Werte aller gemessenen Plätze findet sich in Zeichnung 60.



Zeichnung 60: Zusammenfassung der **EFG** aller gemessenen Cd-Sondenpositionen. Zum Vergleich sind die von E. Hunger [Hun89] gefundenen Werte für die Pd(111)-Oberfläche eingezeichnet.

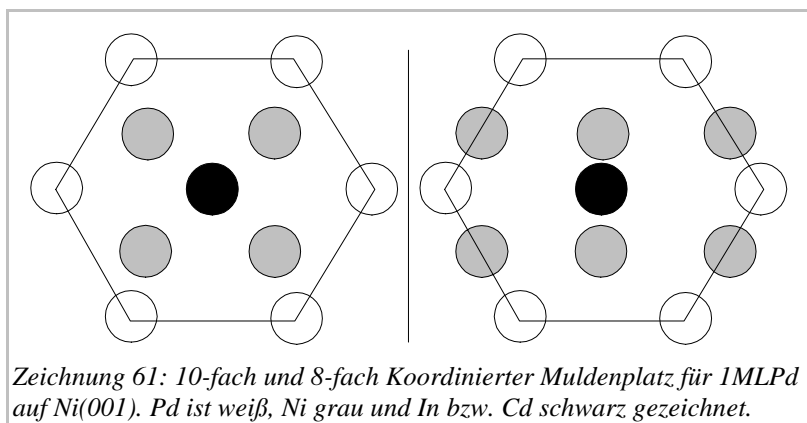
Die  $|V_{zz}|$ -Werte für die  $c(13 \times 13)Pd/Ni(111)$ - und die  $c(16 \times 2)Pd/Ni(001)$ -Oberfläche liegen erwartungsgemäß näher an denen für die Pd(111)-Oberfläche als an der reinen Ni-Oberfläche, da es sich bei diesen Überstrukturen um eine quasi (111)-Orientierung handelt. Es wurde ein bisher nicht beobachteter Adsorptionsplatz identifiziert, dem aus Plausibilitätsüberlegungen heraus der substitutionelle Eckenplatz mit 8 *NV* zugeordnet wurde. Hierfür spricht  $|V_{zz}|$ , dessen Wert zwischen dem für den substitutionellen Kanten- und für den substitutionellen Terrassenplatz liegt.  $|V_{zz}|$  ist weitgehend monoton von der Koordinationszahl abhängig und daher ist ein Adsorptionsplatz mit einer Koordinationszahl, die deutlich von 8 abweicht, unwahrscheinlich. Desweiteren spricht der Asymmetrieparameter  $\eta$  für den substitutionellen Eckenplatz. Er unterscheidet sich von dem des substitutionellen Kantenplatzes.

Die hier aufgeführten Koordinationszahlen der substitutionellen Plätze stellen eine Arbeitshypothese dar. Aufgrund des inkommensurablen Wachstums des Pd treten innerhalb der Pd-Lage denkbare Cd-Adsorptionsplätze mit bis zu 8 unterschiedlichen Konfigurationen der Pd- und Ni-Nachbarumgebung auf. So besitzen z.B. die möglichen substitutionellen Cd-Terrassenplätze innerhalb einer Pd-Einheitszelle effektive Koordinationszahlen zwischen 8 und 10 für Pd/Ni(001) und zwischen 8 und 9 für Pd/Ni(111) (Zeichnung 54).

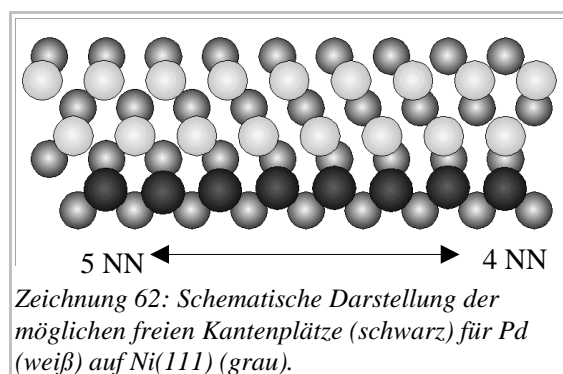
Im Falle einer statistischen Verteilung der Sonden auf die möglichen Adsorptionsplätze mit unterschiedlichen Koordinationszahlen würde die uneinheitliche elektrische und magnetische Umgebung der Sonden zu einem mittel bis stark gedämpften Spektrum mit einem geringen Informationsgehalt hinsichtlich  $B_{hf}$  führen. H. H. Bertschat und S. Seeger et al. [Ber97] beobachteten eine solche statistische Verteilung und damit Unbestimmtheit der Hyperfeinparameter für die Eigensonde  $^{100}\text{Pd}/^{100}\text{Rh}$  auf substitutionellen Plätzen in einer Monolage  $\text{Pd}$  auf  $\text{Ni}(001)$ . Für die substitutionellen  $\text{Cd}$ -Adsorptionsplätze wurden bei [Ber97] dagegen einheitliche Hyperfeinfrequenzen gemessen. Das kann nur dadurch erklärt werden, daß die  $\text{Cd}$ -Sonden aufgrund ihrer Größe durch einen Selbstorganisationsprozeß während der Präparation Plätze mit einheitlicher Umgebung wählen. Ein Beispiel hierfür sind die Messungen 8 und 8a in Tabelle 4. Die Probe wurde vor der Messung 8 getempert und vor der Messung 8a nicht. Das  $R(t)$ -Spektrum ist im zweiten Fall viel stärker gedämpft als im ersten, da hier möglicherweise eine weniger ausgeprägte Selbstorganisation stattfand.

Anhand der  $\text{PAC}$ -Spektren konnte zunächst weder für  $\text{Pd}/\text{Ni}(001)$  noch für  $\text{Pd}/\text{Ni}(111)$  entschieden werden, ob  $\text{Cd}$  auf einem brückenartigen (Symmetrie  $C_{2v}$ ) oder einem muldenartigen Platz ( $C_{3v}$ ) adsorbiert. Da  $\text{Cd}$  und  $\text{In}$  auf  $\text{Ni}$ - und  $\text{Pd}$ -Oberflächen in  $(001)$  und  $(111)$ -Orientierung jedoch muldenartige freie Terrassenplätze einnehmen, wird auch für die  $\text{Pd}/\text{Ni}$ -Grenzfläche von muldenartigen Plätzen ausgegangen. Diese Arbeitshypothese führt zu einem konsistenten Bild für alle Messungen. Sie wird durch die  $\text{EFG}$ , welche stark von der Koordinationszahl abhängig sind, untermauert.

Als Beispiel soll der substitutionelle Terrassenplatz auf  $1\text{ML Pd}/\text{Ni}(001)$  dienen (Zeichnung 61). Bei Annahme eines Muldenplatzes mit 8 nächsten Nachbarn wäre ein  $\text{EFG}$  um  $9 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$  zu erwarten, was dem gemessenen Wert von etwa  $11 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$  widerspricht. Für  $10 \text{ NN}$  gibt es keinen Vergleichswert,  $10 \text{ NN}$  stellt jedoch die höchstmögliche Koordinationszahl dar, weswegen dieser Wert am plausibelsten ist. Bei einer genaueren Betrachtung der lokalen Umgebung erkennt man, daß sich der Asymmetrieparameter  $\eta$  aus Symmetriegründen für die  $10$ -fach koordinierte Konfiguration von dem der  $8$ -fach koordinierten unterscheiden müßte. Die Ladungsverteilung weist in Zeichnung 61 rechts eher eine ungleichmäßige Verteilung in der  $xy$ -Ebene (Bildebene) auf als links, weswegen der  $10$ -fach koordinierte Fall ein kleineres  $\eta$  aufweisen sollte als der  $8$ -fach koordinierte. Hier wurde  $\eta = 0$  gemessen.



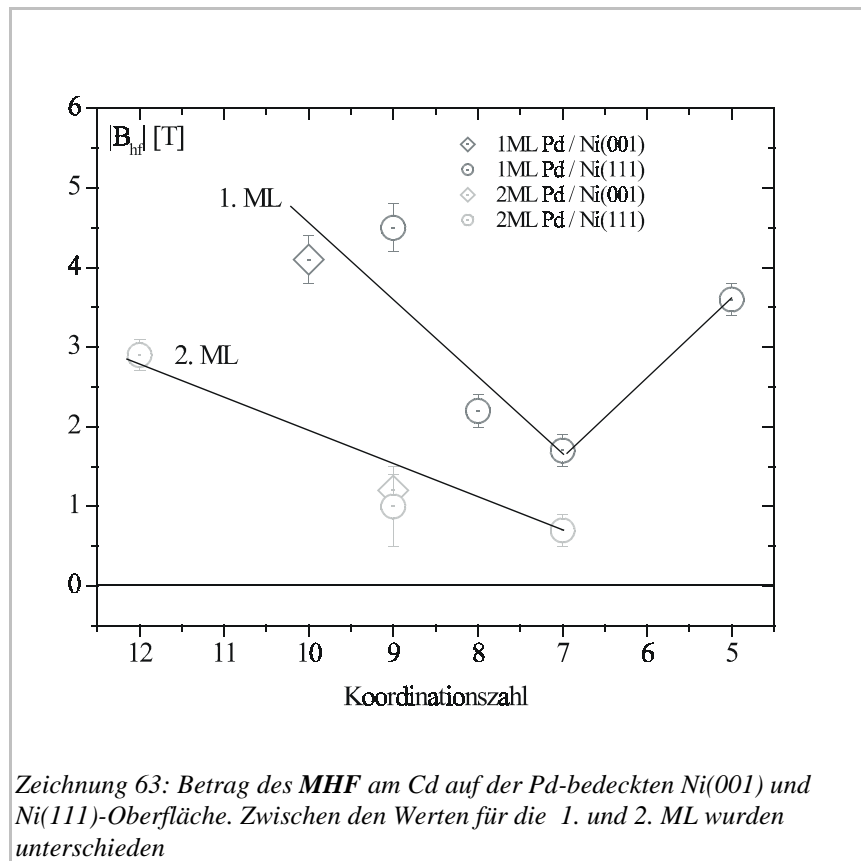
Der freie Kantenplatz ist rein geometrisch wegen des inkommensurablen Wachstums von  $\text{Pd}$  auf  $\text{Ni}(111)$  nicht wohldefiniert. Er kann effektiv zwischen 4 und 5 nächste Nachbarn besitzen (Zeichnung 62). Für  $\text{Pd}/\text{Ni}(111)$  konnten jedoch wohldefinierte Hyperfeinparameter gemessen werden. Es ist daher davon auszugehen, daß die Sonden einheitliche Adsorptionsplätze besetzen. Es wird ein höchstkoordinierter Platz mit  $5 \text{ NN}$  für  $\text{Pd}/\text{Ni}(111)$  angenommen, da  $\text{Cd}$  auf der freien Terrasse auf höchstkoordinierten Muldenplätze adsorbiert.



### III.3 Das MHF am Cd im Pd/Ni-System

#### 3.1 Diskussion des Temperaturverhaltens

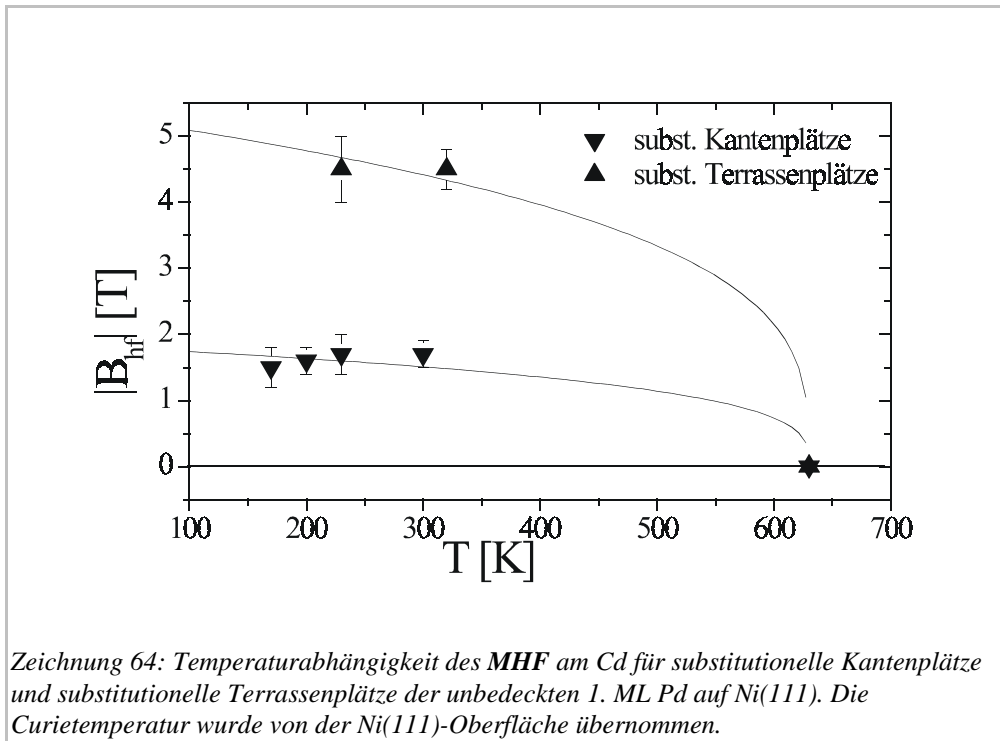
In Zeichnung 63 sind die für die Pd-bedeckten Ni-Oberflächen gewonnenen  $|B_{hf}|$ -Werte aufgetragen.



Das Temperaturverhalten für ausgesuchte Adsorptionsplätze ist in Zeichnung 64 gezeigt. Der substitutionelle Kantenplatz in einer ML Pd auf Ni(111) wurde am häufigsten untersucht. Im betrachteten Temperaturbereich zwischen 170 K und 300 K sind die **MHF** im Rahmen der Fehlergrenzen gleich. Geht man davon aus, daß die Curie-Temperatur  $T_C$  wie bei der Ni(111)-Oberfläche bei 630 K liegt (Zeichnung 43, Seite 44), so ergibt sich für  $B_{hf} \sim (T_C - T)^\beta$  ein Exponent von  $\beta = 0.35(30)$ , welcher im Bereich des Volumenwertes von 0.37(5) liegt, sich aber auch mit dem von J. Voigt für die substitutionellen Terrassenplätze auf Ni(111) ermittelten Exponenten von  $\beta = 0.70(9)$  [Voi90b] überschneidet. Für die substitutionellen Terrassenplätze in einer ML Pd auf Ni(111) wurde derselbe Exponent gefunden, allerdings mit einem größeren Fehler. Da die Magnetisierung weit unterhalb der Curietemperatur der Gleichung  $B_{hf} = B_{hf}(T=0)(1 - B_1 T^{3/2} - B_5 T^{5/2})$  gehorcht, liegt der Wert für  $\beta$  wahrscheinlich noch über den angegebenen Fehlergrenzen.

Eine detaillierte Diskussion der Temperaturabhängigkeit von **EFG** und **MHF** findet in dieser Arbeit nicht statt, da der untersuchte Temperaturbereich zu schmal war. Um die gemessenen **MHF** vergleichen zu können, werden für die Approximation des **MHF** auf  $T = 0$  K die Parameter des substitutionellen Terrassenplatzes auf dem unbedeckten Ni(111) (Seite 44) genutzt.

Hierbei gilt wiederum die Einschränkung, daß diese Parameter nur für den substitutionellen Terrassenplatz auf  $Ni(111)$  und  $Ni(001)$  gemessen wurden [Voi90b]. Für die freien Plätze kann das Temperaturverhalten des **MHF** hiervon abweichen.



Es ergeben sich folgende Werte:

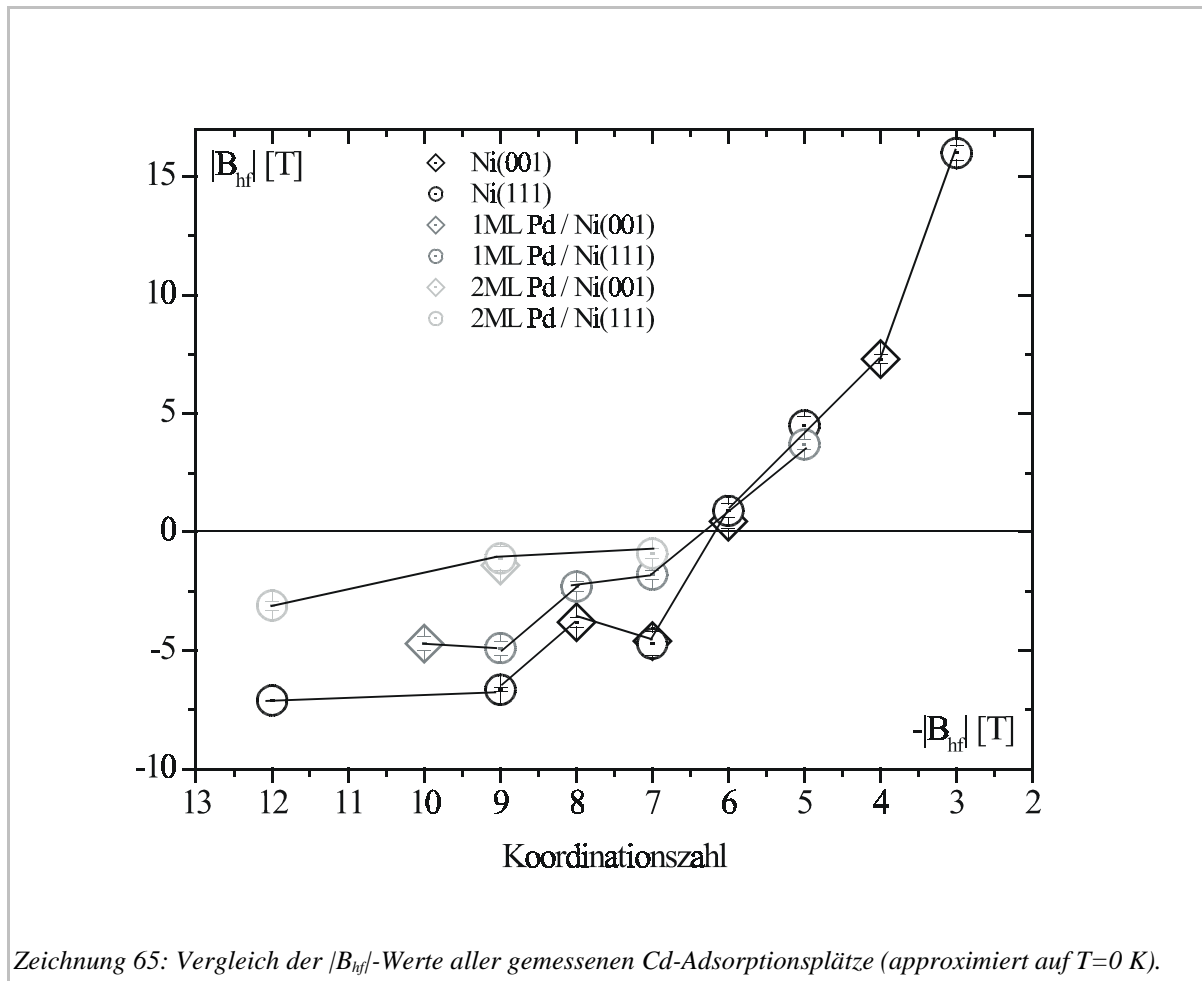
Adsorptionsplatz	Lage/NN	$ B_{Hf}  [T](0 K)$
Gitterplatz	2. ML Pd/Ni(111) / 12	2.9(2)
substitutioneller Terrassenplatz	1. ML Pd/Ni(111) / 9	5.1(3)
	1. ML Pd/Ni(001) / 10	4.7(3)
	2. ML Pd/Ni(111) / 9	1.4(2)
	2. ML Pd/Ni(001) / 9	1.1(4)
substitutioneller Eckenplatz	1. ML Pd/Ni(111) / 8	2.3(2)
substitutioneller Kantenplatz	1. ML Pd/Ni(111) / 7	1.8(3) <sup>40</sup>
	2. ML Pd/Ni(111) / 7	0.9(2)
freier Kantenplatz	1. ML Pd/Ni(111) / 5	3.7(2)

Tabelle 5: Approximierte Werte für das **MHF** bei  $T = 0 K$



## 3.2 Zusammenfassung der Meßergebnisse innerhalb der Arbeitshypothese

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ergeben sich innerhalb der Arbeitshypothese eines Vorzeichenwechsels bei 6 NN (Seite 50) für Cd auf bedecktem und unbedecktem Ni folgende magnetischen Hyperfeinfelder (Zeichnung 65).

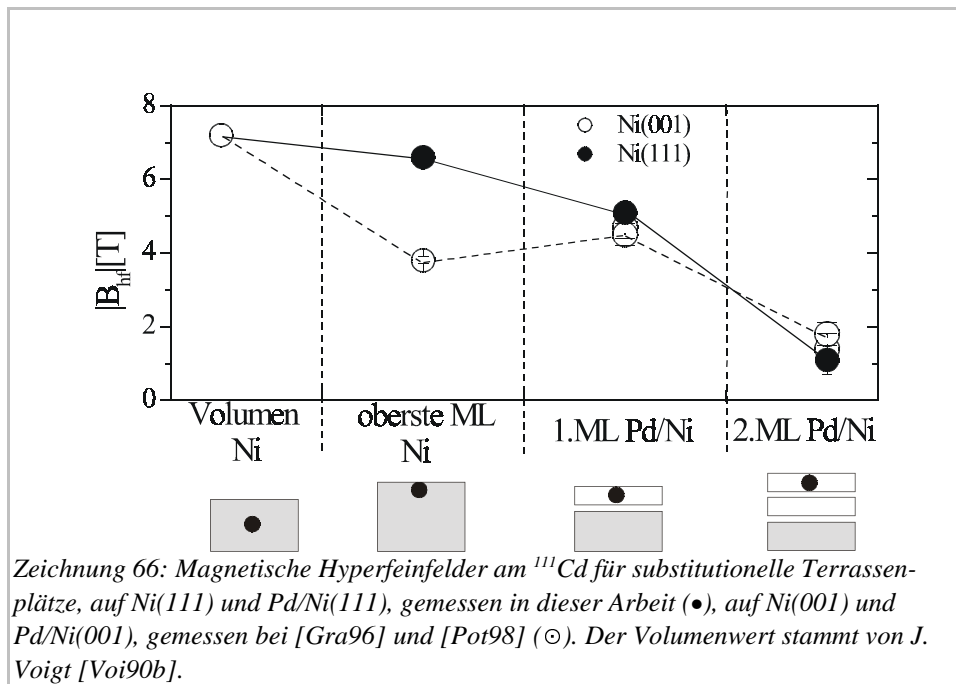


Zeichnung 65 zeigt, daß die Abhängigkeit des **MHF** am Cd von der Koordinationszahl auf der Pd-dekorierten Ni-Oberflächen dem auf der unbedekorierten Ni-Oberfläche tendenziell gleich ist<sup>41</sup>. Pd und Ni sind isoelektronisch, außerdem besitzen die Cd-Sonden in der Pd-Grenzlage zum Ni immer noch Kontakt zu Ni-Atomen. Das tendenziell gleiche Verhalten des **MHF** am Cd auf Pd-dekorierten und auf unbedekorierten Ni-Oberflächen ist daher naheliegend. Die folgende Diskussion beschäftigt sich mit dem *Unterschied* im Verlauf der magnetischen Hyperfeinfelder für Cd auf unbedeckten und Pd-bedeckten Ni-Oberflächen in Zeichnung 65. Zunächst werden die **MHF** von Cd auf substitutionellen Terrassenplätzen und Volumen-Gitterplätzen herausgegriffen.

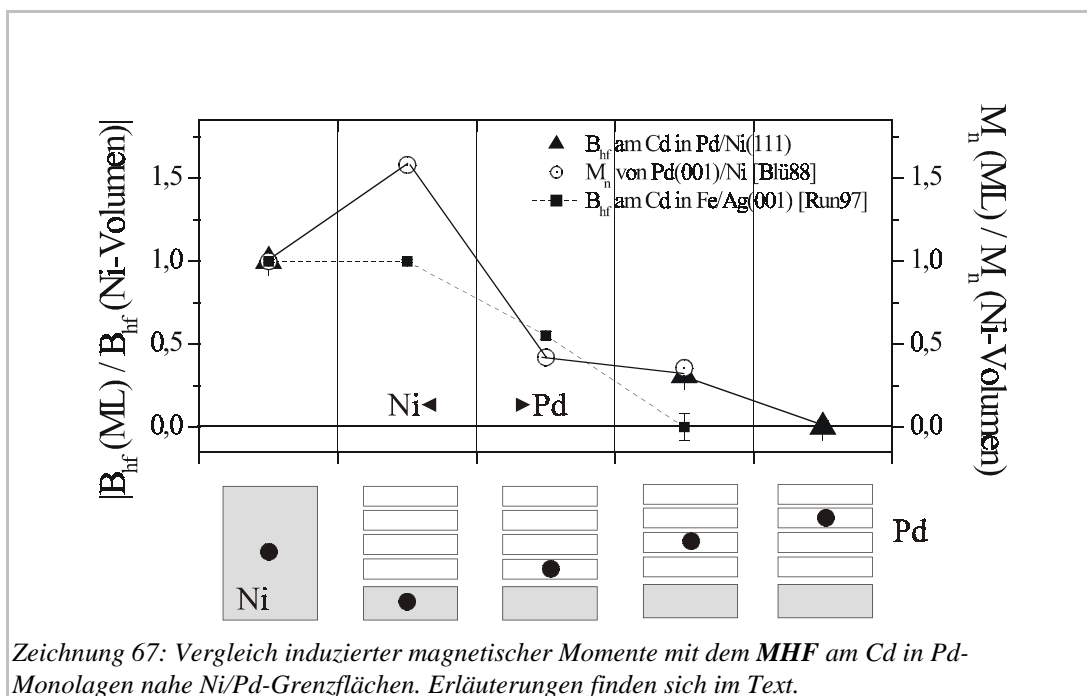
K. Potzger [Pot98] stellte bereits fest, daß das magnetische Hyperfeinfeld von Cd auf dem substitutionellen Terrassenplatz der obersten Lage Pd auf Ni(001) mit steigender Bedeckung abnimmt. Die in Zeichnung 66 dargestellte Kurve faßt die Meßwerte für  $|B_{hf}|$  am Cd aus bisherigen Arbeiten und der vorliegenden Arbeit für substitutionelle Terrassenplätze im System Pd/Ni(001) und Pd/Ni(111) zusammen. Eine lagenweise Betrachtung kann keine befriedigende Erklärung für die starken Unterschiede im Kurvenverlauf zwischen den beiden Systemen liefern.

41 Eine Begründung dieser Abhängigkeit für die unbedekorierte Ni-Oberfläche wurde bereits auf Seite 51 gegeben.

Insbesondere die Tatsache, daß die  $|B_{hf}|$ -Werte für den unbedeckten Fall stark differieren und bei einer Bedeckung von 1 und 2 ML Pd wieder nahezu gleich sind, erfordert eine verfeinerte Sichtweise.



Innerhalb dieser Arbeit wurde das  $MHF^{42}$  am Cd in der 2. Monolage Pd (von der Ni/Pd-Grenzfläche aus gesehen), welche durch 4 weitere Monolagen bedeckt war, gemessen (Messung 13).



42 Die Interpretation der Herkunft der Frequenz im  $R(t)$ -Spektrum war nicht eindeutig. Sie könnte auch durch eine elektrische Quadrupolwechselwirkung hervorgerufen worden sein (Seite 64).

Von H. H. Bertschat et al. [Ber97] wurden  $^{111m}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$ -Sonden in einen mit 12 ML Ni bedeckten Pd(111)-Kristall, in die dritte Pd-Monolage unter der Grenzfläche zum Ni eingebaut. Dieses System ist mit dem Pd/Ni(111)-System vergleichbar. Es wurde kein statisches **MHF** beobachtet, allerdings gibt es Hinweise für fluktuierende Spinnmomente.

Diese beiden Werte für das **MHF** am Cd lassen sich systematisch in das von S. Blügel [Blü88] berechnete Verhalten des magnetischen Moments (siehe Seite 12) einordnen (Zeichnung 67).

Die Werte für  $M_n$  und  $|B_{hf}|$  wurden auf ihre Größe im Ni-Volumen normiert. Auf diese Weise erkennt man die Verhaltensähnlichkeit von magnetischem Moment und **MHF** an diesem Grenzflächensystem.

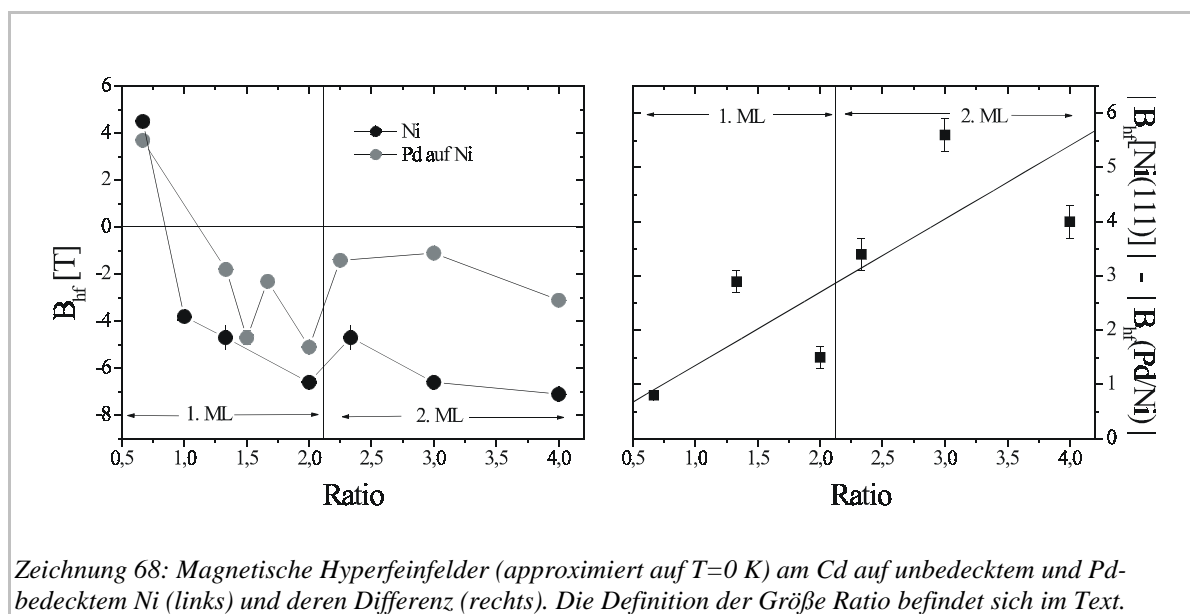
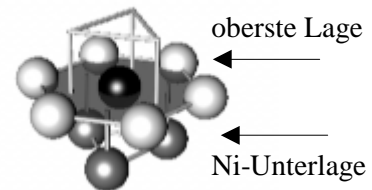
Von B.-U. Runge et al. [Run97] wurde das **MHF** am Cd in Ag nahe der Ag/Fe-Grenzfläche gemessen. Die  $|B_{hf}|$ -Werte aus dieser Messung sind zum Vergleich ebenfalls in Zeichnung 67 eingetragen. [Run97] kommt zu dem Schluß, daß Ag nicht polarisiert ist. Das **MHF** verschwindet bereits in der 2. Lage. Das **MHF** in der ersten Lage resultiert aus dem Kontakt mit den verbleibenden Fe-Atomen an der Grenzfläche und der Polarisation der Leitungselektronen.

Nun werden sämtliche gewonnenen Meßwerte besprochen. Man erkennt in Zeichnung 65, daß die  $B_{hf}$ -Werte mit zunehmender Koordinationszahl und damit zunehmendem Pd-Anteil an nächsten Nachbaratomen immer stärker vom unbedecktem Ni abweichen. Zur Verdeutlichung dieses Effekts sind in Zeichnung 68 sowohl die magnetischen Hyperfeinfelder (links) als auch die Differenz im magnetischen Hyperfeinfeld (rechts) am Cd zwischen unbedecktem und Pd-bedecktem Ni über der Anzahl nächster Pd Nachbarn dargestellt.

Um einen Vergleich mit der unbedeckten Ni-Oberfläche zu erhalten, wurde die Anzahl nächster Nachbarn ( $NN$ ) in der Oberflächenlage (siehe Zeichnung rechts) anhand folgender Formel auf die Anzahl der Ni-Atome in der Unterlage normiert:

$$\text{Ratio} = NN (\text{oberste Lage}) / \text{Ni-Unterlagenatome}$$

Die Anzahl der Ni-Unterlagenatome beträgt 3 für Ni(111) und 4 für Ni(001).



Die Zunahme der Differenz zwischen den **MHF** ist mit wachsendem Pd-Anteil deutlich zu erkennen (Zeichnung 68, rechts).

### 3.3 Einfaches Erklärungsmodell

Die Zeichnungen 65 bis 68 sind zu verstehen, wenn man, in verfeinerter Sichtweise zur Betrachtung einzelner *Ni*- und *Pd*-Atome übergeht, und zwar unter Annahme folgender einfacher Aspekte:

1. Die *Pd*-Atome werden in Kontakt mit *Ni* lagenweise magnetisch polarisiert.
2. Die *Pd*-Atome liefern anteilig einen geringeren Beitrag zu  $|B_{\text{hf}}|$  als die durch sie ersetzten *Ni*-Atome. Dieser Anteil ist für alle *Pd*-Atome der selben Lage gleich.
3. Die *Ni*-Grenzflächenatome liefern in Kontakt mit *Pd* anteilig einen höheren Beitrag zu  $|B_{\text{hf}}|$  als in Kontakt mit dem Vakuum.

Es wird somit ein äquivalentes Verhalten von magnetischem Moment und  $|B_{\text{hf}}|$  zu Grunde gelegt. Man kann die von S. Blügel [Blü88] errechneten magnetischen Momente (Zeichnung 67, Seite 71) als Grundlage zur Abschätzung des *MHF* benutzen (Seite 12). Im folgenden wird exemplarisch ein Rechenbeispiel angegeben: Für einen substitutionellen Terrassenplatz auf *Ni(111)* (9 *NN*) würde sich bei Annahme eines magnetischen Moments von  $M_n = 0.68^{43} \mu_B$  [Wim84] ein Gesamtmoment von  $6.1 \mu_B$  der 9 nächsten Nachbaratome des *Cd* ergeben.

Auf einem substitutionellen Terrassenplatz auf 1 *ML Pd/Ni(111)* (3 *NN Ni* und 6 *NN Pd*) würde sich bei Annahme eines Moments von  $0.89^{44} \mu_B$  in der *Ni*-Lage und  $0.24 \mu_B$  in der *Pd*-Lage ein Moment von  $4.1 \mu_B$  ergeben. Das Verhältnis aus beiden wäre mit  $q(M_n) = 0.67$  etwa so groß wie das Verhältnis  $q(|B_{\text{hf}}|) = 0.74(5)$  zwischen den dazugehörigen *MHF* am *Cd*. In Äquivalenz zum magnetischen Moment bedeutet dies, daß der Beitrag der *Ni*-Atome zum *MHF*, welche sich in Kontakt mit *Pd* befinden, 1.3 mal und der Beitrag der *Pd*-Atome in der Grenzlage zum *Ni* 0.4 mal so hoch ist wie der der Atome einer unbedeckten *Ni*-Oberfläche. Solche Verhältnisse  $q(|B_{\text{hf}}|)$  und  $q(M_n)$  wurden für alle in der Koordinationszahl (*NN*) übereinstimmenden Plätze auf mit 1 *ML Pd* dekoriertem und undekoriertem *Ni* gebildet und in Tabelle 6 zusammengestellt.

Adsorptionsplätze	$q( B_{\text{hf}} )$	$q(M_n)$	Bemerkung
s.T. auf Pd/Ni(111) vs. s.T. auf Ni(111)	<b>0,74(5)</b>	<b>0,67</b>	gleiche NN=9, S, O
s.K. auf Pd/Ni(111) vs. s.K. auf Ni(111)	0,4(12)	0,76	gleiche NN=7, S, O
f.K. auf Pd/Ni(111) vs. f.K. auf Ni(111)	<b>0,84(9)</b>	<b>0,91</b>	gleiche NN=5, S, O
s.T. auf Pd/Ni(001) vs. s.T. auf Ni(001)	<b>0,65(12)</b>	<b>0,73</b>	gleiche NN=10, S, O
s.E. auf Pd/Ni(111) vs. s.T. auf Ni(001)	<b>0,61(8)</b>	<b>0,71</b>	gleiche NN=8

Tabelle 6: Vergleich der Verhältnisse im *MHF* und einem konstruierten magnetischen Moment zwischen äquivalenten Plätzen auf undekorierten und mit 1 *ML Pd* dekorierten *Ni*-Oberflächen. *NN* ist die Koordinationszahl, *S* ist die Symmetrie, *O* ist die Orientierung der Unterlage. Der  $B_{\text{hf}}$ -Wert für 10 nächste *Ni*-Nachbarn wurde aus Zeichnung 48, Seite 50 approximiert.

Man erkennt eine tendenzielle Übereinstimmung der Verhältnisse. Nur der substitutionelle Kantenplatz fällt aus der Systematik heraus. Vergleicht man die zweite mit der ersten Lage, so fällt das Ergebnis ähnlich aus (Tabelle 7):

43 Das magnetische Moment hängt ebenfalls von der Koordinationszahl ab (Zeichnung 7, Seite 9). Bei der hier erfolgenden groben Abschätzung wird für alle Atome in der ersten und zweiten *Ni*-Lage einen mittleren Wert von  $0.68 \mu_B$  zu Grunde gelegt.

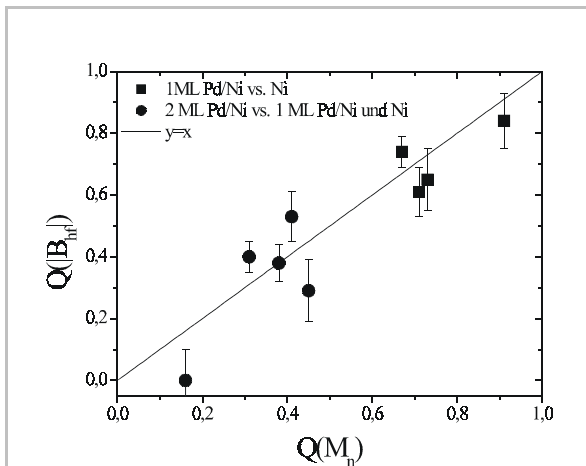
44 Auf freien Adsorptionsplätzen und substitutionellen Kantenplätzen besitzen einige *Ni*-Unterlagenatome keinen *Pd*-Nachbarn. Wegen der Nichtunterscheidbarkeit von *hcp*- und *fcc*-Adsorptionsplätzen und da hier nur Tendenzen aufgezeigt werden sollen, wird dies in die folgende Abschätzung nicht mit einbezogen.

Adsorptionsplätze	$q( B_{\text{hf}} )$	$q(M_n)$	Bemerkung
s.T. auf 2Pd/Ni(111) vs. s.T. auf Pd/Ni(111)	<b>0,29(10)</b>	<b>0,45</b>	gleiche NN=9, S, O
s.K. auf 2Pd/Ni(111) vs. s.K. auf Pd/Ni(111)	<b>0,50(7)</b>	<b>0,41</b>	gleiche NN=7, S, O
s.T. auf 2Pd/Ni(001) vs. s.T. auf Pd/Ni(001)	<b>0,38(6)</b>	<b>0,38</b>	gleiche NN=9, S, O
b.s.T. in 2Pd/Ni(111) vs. Gitterplatz in Ni	<b>0,40(5)</b>	<b>0,31</b>	gleiche NN=12, S
b.s.T. in 3Pd/Ni(111) vs. Gitterplatz in Ni	<b>0,0(1)</b>	<b>0,16</b>	gleiche NN=12, S

Tabelle 7: Vergleich der Verhältnisse im MHF und einem konstruierten magnetischen Moment zwischen äquivalenten Plätzen auf mit 2 ML und mit 1 ML Pd dekorierten Ni-Oberflächen. NN ist die Koordinationszahl, S ist die Symmetrie, O ist die Orientierung der Unterlage. Der  $B_{\text{hf}}$ -Wert für 9 nächste Pd/Ni(001)-Nachbarn wurde aus Zeichnung 65, Seite 70, approximiert.

Um beim vorletzten Fall dieser Tabelle die dargestellte Übereinstimmung zu erreichen, wurde für die bedeckte dritte Lage Pd/Ni(111) ein magnetisches Moment von  $0.1 \mu_B$  und für das Ni-Volumen ein Moment von  $0.6 \mu_B$  [Wim84] zu Grunde gelegt. Für den letzten Fall wurde angenommen, daß die vierte bedeckte Pd-Lage kein magnetisches Moment mehr besitzt.

Somit ließen sich die gemessenen Werte für das MHF anhand der auf Seite 72 aufgelisteten Aspekte grob reproduzieren (Zeichnung 69), unter der Annahme einer Magnetisierung des Pd bei unveränderten magnetischen Eigenschaften der Ni-Oberflächenlage ist dies nicht möglich. Eine deutliche Veränderung der magnetischen Eigenschaften der Ni-Grenzlage im Gegensatz zu der von U. Gradmann verwendeten Annahme (Seite 12) wurde innerhalb dieses einfachen Modells nachgewiesen.



Zeichnung 69: Zusammenstellung der fett hervorgehobenen Daten aus Tabelle 6 und Tabelle 7. Auf der x-Achse sind die Verhältnisse der konstruierten magnetischen Momente, auf der y-Achse die der gemessenen  $|B_{\text{hf}}|$  gezeigt.

Eine Verhaltensähnlichkeit des MHF und dem magnetischen Moment ist nicht generell gegeben. In diesem speziellen Fall ist dies aber aus folgenden Gründen denkbar:

- Beim besprochenen Vergleich zwischen Ni- und Pd/Ni-Oberflächen wurde die Koordinationszahl und die Symmetrie konstant gehalten. Aus diesem Grunde sind koordinationszahlinduzierte Deformationen des s-Bandes bzw. Dehybridisierungseffekte, welche zu momentunabhängigen Veränderungen des MHF mit der Koordinationszahl führen (Zeichnung 65), beim Vergleich auszuschließen.
- Während die in Teil II besprochene Reduktion der Koordinationszahl drastische Auswirkungen auf die s-Zustandsdichte hatte, bewirkt die 3d-4d-Hybridisierung zwischen Pd und Ni eine leichte Verschärfung und Verschiebung der Ni-d-Zustandsdichte (Seite 12). Aufgrund der Diskussion auf Seite 48f, insbesondere da die Ni-d-Zustände selbst einen erheblichen Beitrag zur s-Zustandsdichte am Fremdatom liefern, ist eine ähnliche Wirkung auf die s-Zustandsdichte denkbar.
- Das durch die Ni-Nachbarn polarisierte Pd und Ni selbst sind isoelektronisch und verfügen über eine ähnliche Bandstruktur. Ihre magnetischen Eigenschaften sollten von der Cd-Sonde in ähnlicher Weise beeinflusst werden.

Eine gründliche theoretische Untersuchung der magnetischen Polarisierung des Pd hinsichtlich der MHF am Cd fand jedoch noch nicht statt.