

## ***Einleitung***

Magnetische Oberflächen spielen sowohl in der Technik als auch in der Grundlagenforschung eine wichtige Rolle. Eine der wichtigsten Anwendung von magnetischen Materialien ist ihr Gebrauch in den Datenspeichern oder Sensorgeräten wie den Lese- und Schreibköpfen von Festplatten, wo die magnetischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle spielen. Die Welt der magnetischen Aufnahmetechnik und Datenarchivierung änderte sich in den letzten Jahren sehr schnell, und sie tut es nach wie vor.

Die Strukturgröße der technisch verwendeten Bauteile liegt bereits nahe der Auflösungsgrenze optischer Lithographie. Diese gestattet zwar deutlich kleinere Strukturen als herkömmliche Verfahren, ist aber für die industrielle Anwendung noch zu aufwendig und teuer. Daher spielt neben dem technischen Design die Ausnutzung der Selbstorganisation zur Strukturierung in den letzten Jahren eine zunehmend wichtige Rolle. Hochinteressant ist in diesem Zusammenhang auch die Kombination von lithographischen Techniken mit selbstorganisierten Wachstumsprozessen [Kap02].

Um gezielt weitere Fortschritte in der Miniaturisierung magnetischer Strukturen machen zu können, muss der Magnetismus von kleinsten kristallinen und auch von nicht-kristallinen Strukturen verstanden sein. Die magnetischen Eigenschaften einzelner Atome können sich aber grundlegend von denen kondensierter Materie unterscheiden. So nehmen die magnetischen Spin- und Bahndrehmomente in freien Atomen entsprechend den Hundschen Regeln die jeweils größtmöglichen Werte an. Daher tragen alle Atome mit nicht abgeschlossenen Schalen magnetische Momente. Als Festkörper sind dagegen lediglich Eisen, Kobalt und Nickel bei Raumtemperatur ferromagnetisch geordnet. Aber auch in diesen ferromagnetischen Volumenmetallen ist das magnetische Bahnmoment im Kristallfeld fast vollständig unterdrückt. Die 3d-Elektronen, die hier die magnetischen Eigenschaften tragen, sind im Festkörper delokalisiert. Im Gegensatz dazu sind die bei den Seltenerdmetallen die magnetischen Eigenschaften erzeugenden 4f-Elektronen lokalisiert. Die Beschreibung magnetischer Eigenschaften erfordert in Volumenmetallen also andere Modelle als in Atomen mit lokalisierten Momenten.

Eine Herausforderung an die Physik stellt die Erforschung von lokalisierten magnetischen Momenten auf oder in kleinsten Festkörperstrukturen dar, die eine – vielleicht periodische – Selbstorganisation des magnetischen Systems ermöglichen. Wenn bei einem zukünftigen *magnetic-engineering* magnetische Strukturen „maßgeschneidert“ werden sollen das Verständnis des Magnetismus in diesen Systemen, der weder rein atomarer Art noch Festkörpermagnetismus im Sinne von Bandstrukturen ist, von entscheidender Bedeutung sein.

Auf dem Weg dorthin werden das Experiment einerseits aber mit wachsender Bedeutung die theoretischen Vorhersagen aus *ab-initio*-Rechnungen andererseits die Hauptrollen spielen. Um Schwierigkeiten in der Modellentwicklung auf dem Gebiet der Theorie abzubauen, müssen Experimente Daten liefern, an denen sich die Berechnungsalgorithmen messen können.

Das in dieser Arbeit untersuchte System eines *einzelnen Atoms auf einer Oberfläche* stellt im Sinne einer Miniaturisierung eines der einfachsten Systeme dar und ist aufgrund seiner relativen Einfachheit von besonderer Bedeutung beim Anpassen von theoretischen Modellen. In allen hier vorgestellten Experimenten kommt der Methode der gestörten- $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (TDPAC<sup>1</sup>) eine besondere Bedeutung zu. In seiner Anwendung werden z.B. radioaktive <sup>111</sup>In-, <sup>147</sup>Eu- oder <sup>149</sup>Eu-Isotope trägerfrei in das zu untersuchende System eingebaut und elektrische und magnetische Hyperfeinwechselwirkungen (HFW) zwischen den Kernmomenten der Isotope und den magnetischen bzw. elektrischen Feldern, gemessen, die durch die Umgebung der Sonden, induziert werden.

Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die TDPAC-Messmethode zum Einsatz kam, soll im Folgenden diese näher vorgestellt werden. Eine ausführliche Beschreibung der theoretischen Grundlagen der Methode findet sich in Kapitel 2. Prinzipiell misst man bei der TDPAC die Winkelkorrelation zweier nacheinander über das isomere Zwischenniveau eines Sondenatomkerns emittierter  $\gamma$ -Quanten in dem durch die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  des Zwischenniveaus bestimmten Zeitfenster. Das magnetische Kerndipolmoment des Sondenatoms tritt in Wechselwirkung mit magnetischen Feldern, das elektrische Quadrupolmoment mit den elektrischen Feldgradienten (im folgenden EFG genannt). Man misst also die Hyperfeinwechselwirkung des Zerfallsprodukts, während bei der Präparation der Sondenatome die chemischen Eigenschaften des radioaktiven Mutterisotops beachtet werden müssen. Die Besonderheit der PAC liegt in der sehr geringen erforderlichen Probenkonzentration in der Größenordnung von  $10^{-4}$  einer Monolage für eine Messung. Damit lassen sich Wechselwirkungen zwischen Sondenatomen ausschließen.

Magnetische Eigenschaften können z.B. durch Spektroskopie von gestreuten oder nach Anregung emittierten Elektronen, Photonen oder Neutronen wie durch SP-LEED<sup>2</sup>, SP-EELS<sup>3</sup> MCXD<sup>4</sup> oder SP-EXAFS<sup>5</sup> ermittelt werden. Diese Messverfahren verlangen jedoch

---

<sup>1</sup> Time Differential Perturbed Angular Correlation

<sup>2</sup> Spin Polarized Low Energy Electron Diffraction

<sup>3</sup> Spin Polarized Electron Energy Loss Spectroscopy

<sup>4</sup> Magnetic Circular X-Ray Dichroism

Konzentrationen in Größenordnungen von etwa einer Monolage ( $\sim 10^{15}$  Atome), was neben der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat immer die Wechselwirkung der adsorbierten Atome untereinander mit sich bringt. Die TDPAC-Methode erlaubt mit einer Konzentration von  $10^{11}$  Sondenatomen auf der Oberfläche die Präparation isolierter Adatompositionen.

In dieser Arbeit sollen zwei Fragen beantwortet werden:

Die erste Frage bezieht sich auf eine experimentelle Arbeit von K. Potzger [Pot02] und eine theoretische Berechnung von Ph. Mavropoulos [Mavr03], in der ein monotoner Anstieg des magnetischen Hyperfeinfelds eines isolierten Cd-Atoms in einer Nickelmatrix postuliert wird, wenn die Zahl nächster Nachbarn (Ni-Nachbarn zum Cd-Atom) reduziert wird (von NN=12 im Volumen zu NN=3 als Adatom auf der (111)-Oberfläche). Da dort ein Vorzeichenwechsel des Hyperfeinfeldes beschrieben wird und einerseits der experimentelle Aufbau von K. Potzger *et al.* das Messen eines Vorzeichens nicht erlaubte und andererseits die Stelle des Übergangs von negativem zu positivem Hyperfeinfeld zwischen NN=5 und NN=4 laut Theorie davon abhängt, ob eine Gitterrelaxation betrachtet werden muss [Bel04], war eine Aufgabe hier, das Vorzeichen experimentell zu bestimmen.

Eine zweite Aufgabe ergab sich aus einem Ergebnis der Doktorarbeit von K. Potzger. Er und andere beschrieben die Riffelung (Korrugation) eines atomaren Palladiumfilms, der auf einer Ni(111)-Oberfläche aufgewachsen war. Eine anschließende PAC-Messung an  $^{111}\text{Cd}$  auf diesem System ergab einen einheitlichen Feldgradienten in der Sondenumgebung. Man vermutete daraufhin, dass die Mehrzahl der Sonden identische Umgebung besaß, was bei einer geriffelten Oberfläche auf eine Art Selbstorganisation hindeuten würde. Dr. H. H. Bertschat formulierte daraus eine interessante Hypothese, in der er meinte, dass durch Ersetzen der Cd-Atome durch Selteneerdeatome und bei gleichem selbstorganisatorischen Verhalten eine geordnete magnetische Struktur auf atomarer Skala erreicht werden könnte [Ber03]. Da unter den Seltenen Erden für die PAC im Wesentlichen das  $^{149}\text{Eu}$  und das  $^{147}\text{Eu}$  infrage kamen, bestand die zweite Aufgabe in der Untersuchung einer Machbarkeit von PAC-Experimenten mit diesen Isotopen an einkristallinen Oberflächen. Dazu gibt es bisher keine Angaben in der Literatur. Die PAC-Messungen am Europium führten außerdem zu einer Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Rossendorf, bei der Eigenschaften des Europiums als Fremdatom in einer ZnO-Matrix bestimmt wurden.

Ziel dieser Arbeit war die lokale Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Ni-Oberflächen und von Eu-Sondenatomen. Ein besonderes Augenmerk in dem ersten Teil

---

<sup>5</sup> Spin Polarized Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy

der Arbeit liegt auf den magnetischen Eigenschaften des Ni-Wirtsmaterials (3d-Übergangsmetall), die durch die Wechselwirkung zwischen dem Ni-Kristall und einer implantierten Cd-Sonden erzeugt wird.

Im zweiten experimentellen Teil der Arbeit konzentriere ich mich stärker auf das Sondensystem Eu. Wirtsmaterialien sind in diesem Fall ZnO-Einkristalle und Pd-Oberflächen. Die Besonderheit der Seltenerdsonden basiert auf der teilweise gefüllten 4f-Schale, die die magnetischen Eigenschaften trägt und im Gegensatz zu den 3d-Elektronen stark lokalisiert ist.