

6. Die Vorzeichen der magnetischen Hyperfeinfelder von ^{111}Cd an verschiedenen Adsorptionsplätzen der Ni-Oberfläche.

Zur Bestimmung der Vorzeichen der magnetischen Hyperfeinfelder des ^{111}Cd auf der Oberfläche eines Ni-Einkristalls wurden mehrere Messungen durchgeführt. Für jede Messung wurde eine theoretische Fitfunktion an die experimentell erhaltenen $R(t)$ -Funktionen der Daten aus den TDPAC-Messungen angepasst. Das „Depack“ Programm, entwickelt von Lindgren [Lin96], wurde für die Analyse der Spektren benutzt.

Von besonderer Bedeutung für die Bestimmung des Vorzeichens von B_{hf} ist die Tatsache, dass bei Benutzung der $135^\circ/45^\circ$ -Detektorgeometrie die $R(t)$ -Funktion als $\sin(\omega_L t)$ -Funktion (Gleichung 2.2.3) ungerade zur y -Achse ist. Die Vorzeichen ergeben sich dann daraus, ob die Oszillation in $R(t)$ mit einem negativen Anstieg bei $t = 0$ beginnen oder mit einem positiven Anstieg. Folglich besteht eine einfache Möglichkeit, das Vorzeichen des Magnetfeldes allein aus der ersten Gruppe der Punkte des PAC-Spektrum zu bestimmen. Eine detaillierte Erläuterung ist in [Sam03] bzw. in Kapitel 2 zu finden.

Das Vorzeichen des magnetischen Hyperfeinfeldes wird in Bezug auf ein externes Magnetfeld definiert. Wird am Kernort ein Magnetfeld gemessen das stärker als das externe Magnetfeld ist, so hat das Hyperfeinfeld ein positives Vorzeichen. Beide Felder sind zueinander parallel ausgerichtet. Das negative Vorzeichen gilt für die antiparallele Ausrichtung.

Zur Bestimmung des Vorzeichens von B_{hf} ist es neben den oben beschriebenen Bedingungen notwendig, folgende Parameter zu kennen: das Vorzeichen des Anisotropie-Koeffizienten A_{22} , die Richtung von B_{ext} bezüglich der Probenoberfläche, das Vorzeichen des g -Faktors und die Start-Stopp-Definition des Rechte-Hand-Systems.

Die mit dem Magnetfeld und mit dem EFG verbundenen Frequenzen der kombinierten Wechselwirkung wurden aus den erhaltenen PAC-Spektren bestimmt, um den Feld B_{hf} und die Komponenten des EFG-Tensor laut Gleichungen (1.27) und (1.38) zu berechnen. Für jeden Platz des Fremdatoms auf der Oberfläche wird am Anfang eines jeden Abschnitts eine Tabelle vorangestellt, die die experimentellen Parameter und eine Abbildung der Lage des Sondenatoms auf der Ni-Kristalloberfläche angibt.

Um zu zeigen, dass die experimentellen Einstellungen überhaupt geeignet sind, das magnetische Hyperfeinfeld, auch sein Vorzeichen und den elektrischen Feldgradienten zu bestimmen, wurde zunächst eine Reihe von PAC-Spektren aufgenommen, bei denen die Proben hauptsächlich den substitutionellen Terrassenplatz besetzt hatten. Der substitutionelle Terrassenplatz - und der freie Terrassenplatz - sind die Gitterplätze auf einer

Kristalloberfläche, die am einfachsten in den Präparationsverfahren reproduziert werden können und die eine zylindersymmetrische Ladungsverteilung ($\eta = 0$) mit V_{zz} senkrecht zur Oberfläche aufweisen. Die andere Oberflächenplätze können auch durch gezielte Präparationsverfahren hergestellt, jedoch müssen sie durch V_{zz} , α , β , γ und η charakterisiert werden.

Das Hauptanliegen in dieser Arbeit war, die Vorzeichen der magnetischen Hyperfeinfelder von Cd auf der Ni-Oberfläche zu bestimmen. Alle anderen experimentellen Parameter sind aus vorhergehenden Messungen bekannt [Pot02, VoiPh, Pra04, Man05, Sch06]. Die Oberflächenplätze auf den einzelnen Ni-Kristallen wurden mit Sorgfalt nach den Vorgaben der bisherigen Messungen präpariert. Die experimentell gemessenen Werte des EFG dienen hauptsächlich als Bestätigung für die angewandten Verfahren, in dem Masse, wie die Werte einen durch die statistisch Fehler gegeben Bereich nicht verließen. So weit Messungen benutzt würden, die in anderen Arbeiten diskutiert wurden, wurden die Spektren erneut Auswerteverfahren unterworfen. Der Vollständigkeit halber sind die in den erneuten Auswertungen gefundenen Wert in dieser Zusammenstellung aufgegeben.

6.1 Der substitutionelle Terrassenplatz (NN=9) auf einer vizinal geschnittenen Ni(111)-Oberfläche

	Host	Sonde	$ V_{zz} $ [10^{17} V/cm ²]	B_{hf} [T]	η	β [$^{\circ}$]	T_A [K]	T_M [K]
	Ni(111)	¹¹¹ In	11.1 (1)	-5.6 (2)	0	0	600	300

6.1.1 Standard Detektorkonfiguration (180°/90°)

Das magnetische Hyperfeinfeld und der elektrische Feldgradient wurden zunächst für den substitutionellen Terrassenplatz in einer Ni(111) (d.h. NN=9) in der 180°/90°-Standarddetektorkonfiguration ohne angelegtes externes Magnetfeld gemessen. Zur Durchführung des Experiments wurden die ¹¹¹In-Sonden bei einer Temperatur von 300 K auf die Ni(111)-Oberfläche aufgedampft. Die z-Richtung war senkrecht zur Detektorebene gewählt. Aus den bisherigen Experimenten ist es wohlbekannt, dass nach dem Tempern (Anlassen) des Kristalls bei einer Temperatur von mehr als 500 K die radioaktiven Isotope nur auf substitutionellen Terrassenplätzen gefunden werden können [Hun90, Pot02].

Zur Präparation von NN=9 wurde in diesem Experiment die Probe für 20 Minuten auf eine Temperatur von 640 K (Heiztemperatur; $T_A = 640$ K) geheizt. Die TDPAC-Messung verlief während drei Stunden bei Raumtemperatur (Messtemperatur: $T_M = 300$ K). Das

$R(t)$ -Spektrum mit der Anpassungskurve und entsprechender Fouriertransformation ist in der Abbildung 6.1.1 gezeigt. Die Anpassung an die Messdaten hat nachgewiesen, dass sich zirka 55 % der Sondenatome auf identischen substitutionellen Terrassenplätzen der Ni(111)-Kristalloberfläche befinden. Die in dieser Arbeit gemessenen Beträge für den Wert des magnetischen Hyperfeinfeldes, $B_{hf} = -5.6 (2) T$ und des elektrischen Feldgradienten $V_{zz} = 11.1 (1) \cdot 10^{17} V/cm^2$ haben mit den Werten von Potzger [Pot02] für den substitutionellen Terrassenplatz (NN=9) mit $|B_{hf}| = 6.2 (3) T$ und $V_{zz} = 11.3 (3) \cdot 10^{17} V/cm^2$ eine im Rahmen der Messfehler ausreichende Übereinstimmung. Der Asymmetrieparameter ist $\eta = 0$ und der Eulerwinkel $\beta = 0^\circ$ weisen auf einen senkrecht zur Oberfläche stehenden Feldgradienten hin. Für einen anderen Platz wurden im Rahmen der statistischen Genauigkeit keine eindeutigen Hinweise gefunden, so dass ein Anteil von 45% als „verlorene Amplitude“ (nicht-sichtbarer Anteil) angesehen werden muss.

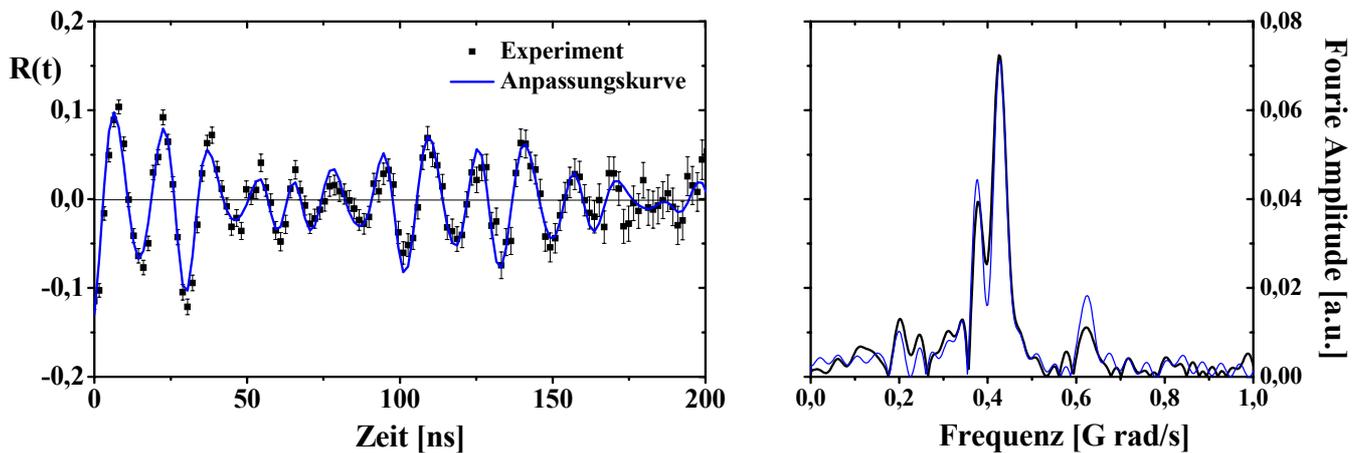


Abbildung 6.1.1: Das PAC-Spektrum für NN=9 mit der Anpassung (links) und entsprechender Fouriertransformation (rechts).

6.1.2 Kombinierte Wechselwirkung

Um den Einfluss von B_{hf} und EFG auf die erhaltenen PAC-Spektren besser zu verstehen, wurden $R(t)$ -Funktionen mit der reinen magnetischen Dipol- und der reinen elektrischen Quadrupolwechselwirkung simuliert (siehe Abbildung 6.1.2).

Für eine reine magnetische Hyperfeinwechselwirkung (Abbildung 6.1.2 a) sieht man zwei Frequenzen, die die $R(t)$ -Funktion charakterisieren können (d.h. die Larmor Frequenz ω_L und ihre erste Harmonische $2\omega_L$), wenn über die Richtung des Magnetfeldes gemittelt wird.

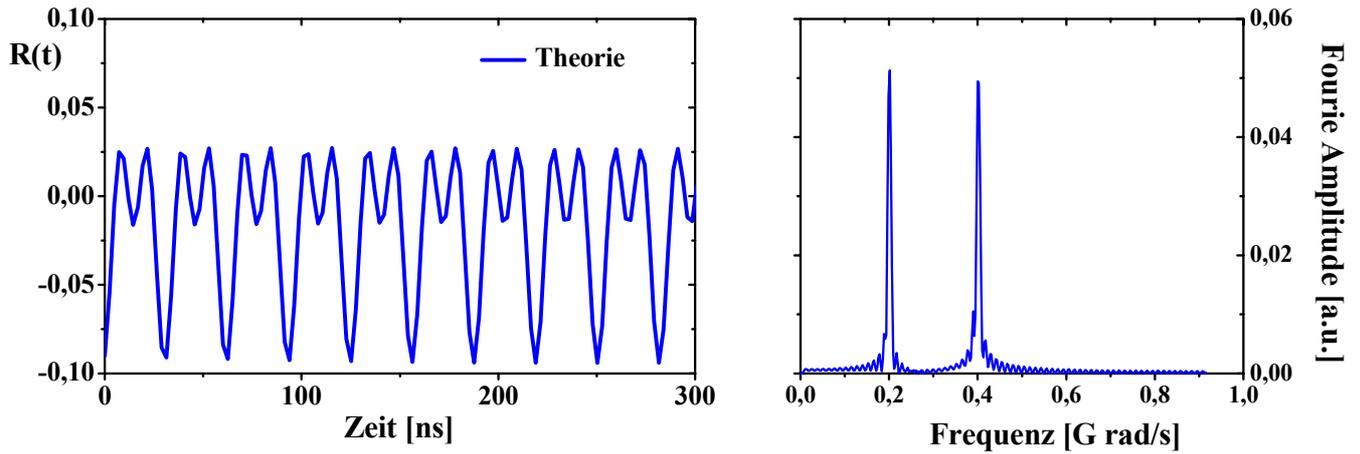


Abbildung 6.1.2 a: Reine magnetische Wechselwirkung

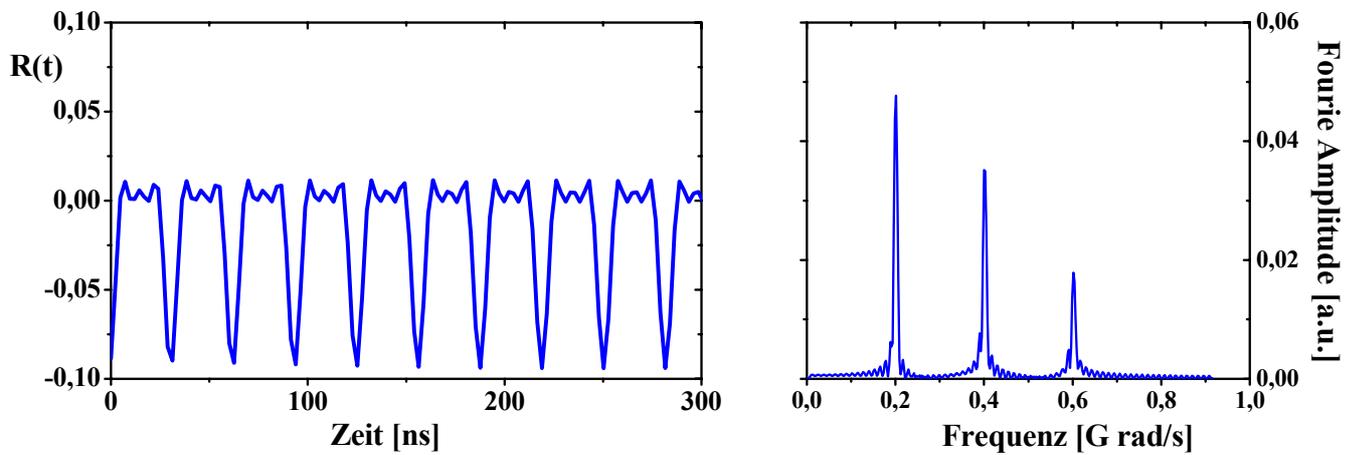


Abbildung 6.1.2 b: Reine elektrische Quadrupolwechselwirkung,

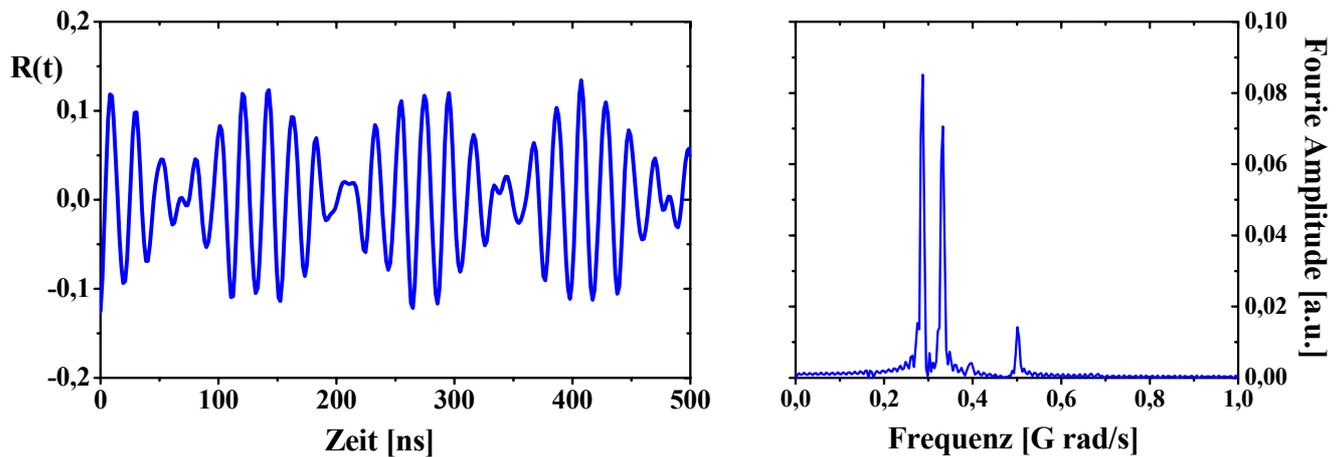


Abbildung 6.1.2 c: Kombinierte Wechselwirkung.

Abbildung 6.1.2: Simulierte $R(t)$ -Spektren (links) mit der entsprechenden Fouriertransformation (rechts) für die reine elektrische Quadrupolwechselwirkung (oben) und für die kombinierte Wechselwirkung mit den Parametern des Terrassenplatzes NN=9 (unten).

In der Fourier-Transformation der Abbildung 6.1.2 b sind drei Übergangsfrequenzen zu erkennen. Die Frequenzen $\omega_1 = \omega_0$, $\omega_2 = 2\omega_0$ und $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 = 3\omega_0$ (mit einem

axialsymmetrischen EFG-Tensor, für den $\eta = 0$ ist) sind charakteristisch für eine reine elektrische Quadrupolwechselwirkung für einen Kernspin von $I = 5/2$.

Die Abbildung 6.1.2 c zeigt die kombinierte Hyperfeinwechselwirkung, wie sie für einen Fall wie den substitutionellen Terrassenplatz (NN=9) simuliert wurde. Hierbei wurde ein ausgerichteter Feldgradiententensor aufgenommen, dessen V_{zz} -Komponente in der Detektorebene mit einem Winkel von 45° zu den Detektoren liegt. Die magnetische Wechselwirkungsfrequenz betrug nur 40% der quadrupolaren Frequenz.

Man sieht sowohl in der Simulation als auch im experimentell ermittelten Spektrum, dass Schwebungsstrukturen mit mindestens drei Frequenzen auftreten. Das Auftreten und die Form der Schwebung hängt von dem Verhältnis der magnetischen und quadrupolaren Frequenzen

$$Y = \omega_L / \omega_0 \quad (6.1)$$

ab.

Für die Anpassung an ein Spektrum der kombinierten Wechselwirkung, braucht man die fünf Parameter (V_{zz} , η , α , β , γ) für die Quadrupolwechselwirkung und 3 Parameter (B , β , γ) für die magnetische Hyperfeinwechselwirkung.

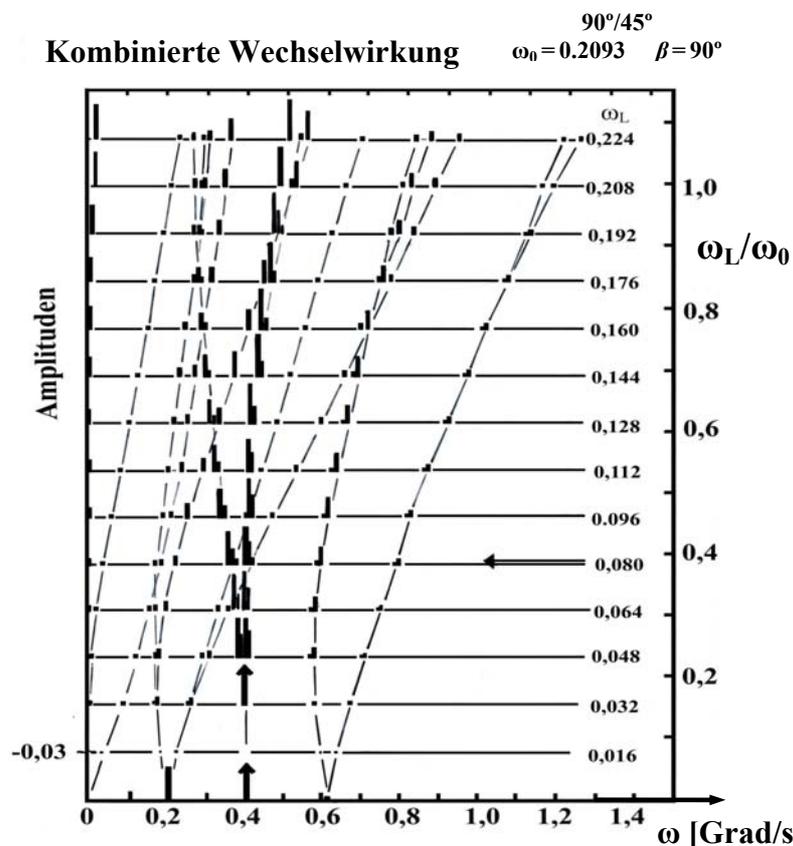


Abbildung 6.1.3: Die Frequenzverteilung für die kombinierte Wechselwirkung mit $\omega_0 = 0.2093$ Grad/s und $\beta = 90^\circ$ (Winkel zwischen V_{zz} und $|B_{hf}|$). V_{zz} liegt in der Detektorebene mit einem Winkel von 45° zu den Detektoren. Der horizontale Pfeil entspricht der Situation für NN = 9.

Die Messungen an der Einkristalloberfläche bieten den Vorteil, dass es möglich ist V_{zz} in eine einzige Richtung im Raum zu legen, während in Einkristallvolumen immer mehrere Richtungen vorhanden sind. Für die NN=9-Konfiguration ist bekannt, dass V_{zz} senkrecht zur Oberfläche steht, und die Oberfläche kann so gedreht werden, dass zwischen V_{zz} und den Detektoren ein beliebiger Winkel, vorzugsweise 45° , eingestellt werden kann.

Wird der Kristall gedreht, ändern sich die Amplituden der Frequenzen. Wenn man ein kleines Magnetfeld anlegt, ändern sich anfangs die PAC-Spektren gegenüber dem Quadrupolfall fast nicht, aber mit steigendem Feld wird die Aufspaltung der Frequenzen zunehmend sichtbar. Bei einem Y von 0.2 bis 0.5 beobachtet man mehrere dicht beieinander liegende Frequenzen, die für die Schwebung verantwortlich sind. Bei $Y = 1$ entstehen bis zu 15 Frequenzen mit ähnlichen Amplituden, die nicht mehr zueinander harmonisch sind.

Aus den Simulationen in Abbildung 6.1.3 kann man sehen, wie sich aus den 3 ursprünglichen Frequenzen durch Aufspaltung weitere Frequenzen entwickeln, wenn man das Magnetfeld erhöht.

6.1.3 Die Vorzeichen-empfindliche Detektorkonfiguration ($135^\circ/45^\circ$)

Zur Bestimmung der Vorzeichen der magnetischen Hyperfeinfelder wurde die Detektorkonfiguration von der Standardgeometrie ($180^\circ/90^\circ$) in die auf das Vorzeichen empfindliche Konfiguration in der $135^\circ/45^\circ$ -Anordnung umgewandelt. In dieser Konfiguration wurden $R(t)$ -Spektren aufgenommen an Kristalloberflächen, die denselben Präparationsbedingungen wie in der Standardgeometrie unterworfen waren. Zusätzlich wurden externe Magnetfelder angelegt. In einem ersten Versuch wird gezeigt (in Abbildung 6.1.3), welches $R(t)$ -Spektrum in der $135^\circ/45^\circ$ -Detektorgeometrie ohne ein äußeres Magnetfeld erhalten wird. Obwohl in dem hier gezeigten Spektrum z.B. 50 % der Sonden den substitutionellen Terrassenplatz besetzen (nachgewiesen in $180^\circ/90^\circ$ Detektorgeometrie). Die Anpassung an die Messdaten mit dem Programm „Depack“ war in diesem Fall nicht sinnvoll, da keine Oszillationen zu sehen ist.

Erklärt wird das gefundene Verhalten folgendermaßen:

Nach dem Tempern und ohne Anlegen eines externen Magnetfeldes besitzen die Ni-Kristalle magnetische Bereiche mit zufällig orientierten Domänen. Die Gesamtmagnetisierung ist Null. Es muss über die Richtung des Magnetfeldes gemittelt werden und weshalb für das aufgenommene $R(t)$ -Spektrum in der $135^\circ/45^\circ$ -Detektorgeometrie erscheint eine Null-Linie.

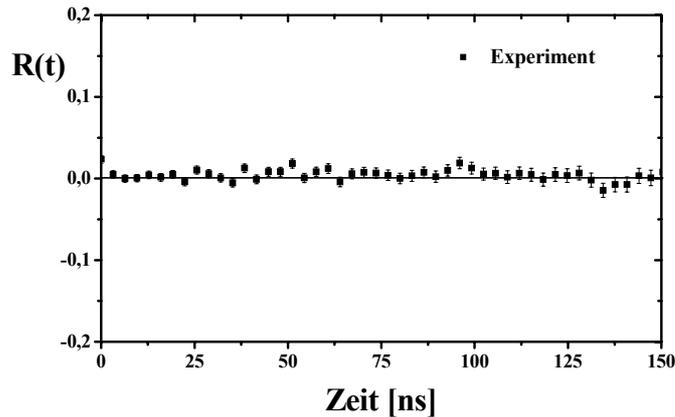


Abbildung 6.1.3: PAC-Spektrum für die Sondenatome auf dem substitutionellen Terrassenplatz aufgenommen in der Vorzeichen-empfindlichen Konfiguration ($135^\circ/45^\circ$) ohne ein externes Magnetfeld. Das $R(t)$ -Spektrum zeigt eine Null-Linie.

Das Vorzeichen der magnetischen Hyperfeinfelder ergibt sich als das Produkt aller Parameter, die in der Tabelle 2.1 aufgelistet sind. Einige Parameter des Sondenatoms, die in der Tabelle 2.1 aufgeführt sind, haben inhärente Eigenschaften und können nicht verändert werden (insbesondere die Anisotropie und der g-Faktor). Günstig jedoch ist, dass die Richtung des externen Magnetfeldes frei gewählt werden kann.

Die Veränderung der Richtung des externen Magnetfeldes ändert das Vorzeichen von B_{hf} nicht sondern führt zur Ummagnetisierung der Domänen des Ni-Einkristalls. Dadurch lässt sich prüfen, ob das von außen angelegte Feld das Spektrum wirklich so dominiert, dass die antisymmetrische Sinus-Funktion den Hinweis auf das Vorzeichen gibt. Das Verfahren wird durch die folgenden zwei Messungen illustriert.

6.1.4 Das angelegte externe Magnetfeld

Dieselben Proben, die für die $R(t)$ -Spektren in den vorigen Abschnitten benutzt worden sind, wurden anschließend in einem Experiment mit externem Magnetfeld zur Bestimmung des Vorzeichens des magnetischen Hyperfeinfeldes verwendet. Dieses externe Magnetfeld ist stark genug, um die magnetischen Domänen auf der Oberfläche des Ni-Kristalls auszurichten. Ein TDPAC-Spektrum wurde in der $135^\circ/45^\circ$ -Detektorkonfiguration bei einer Messtemperatur von 300 K innerhalb von vier Stunden aufgenommen. Wie im vorausgegangenen Experiment haben etwa 50 % der Sonden identische substitutionelle Terrassenplätze eingenommen.

Eines des gemessenen PAC-Spektrum ist mit einer entsprechenden Anpassung in der Abbildung 6.1.4 dargestellt. Hier wurde das externe Magnetfeld parallel zur definierten z-Richtung angelegt.

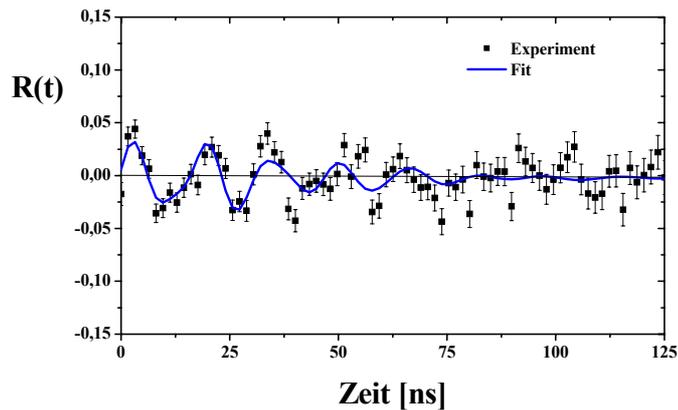


Abbildung 6.1.4: PAC-Spektrum mit Anpassungskurve für den substitutionellen Terrassenplatz aufgenommen in der vorzeichenempfindlichen Detektorkonfiguration. Das externe Magnetfeld ist parallel zur definierten z -Richtung angelegt.

Die in den Abbildungen gezeigten $R(t)$ -Funktionen gehen aus 8 Koinzidenzspektren hervor, die bezüglich ihrer Zeitpunkt überein andergeschoben werden müssen. Da die genaue Bestimmung des absoluten Zeitnullpunktes für diese ^{111}Cd -Spektren mit Schwierigkeiten verbunden war, wurde auf „relative Zeitnullpunkte“, die auf der Flanke des „Prompt Peaks“ leicht zu bestimmen waren, zurückgegriffen. Die gezeigten Spektren beziehen sich auf die „relativen Zeitnullpunkte“, die etwa 2 ns - das entspricht drei Messpunkten auf der Zeitachse - vor dem absoluten Zeitnullpunkt lagen. Bezüglich des absoluten Zeitnullpunktes verhalten sich die Spektren wie eine Sinusfunktion.

Das Spektrum verhält sich wie eine Sinusfunktion im Gegensatz zu $R(t)$ bei der $180^\circ/90^\circ$ -Standarddetektorgeometrie, die sich wie eine Kosinusfunktion (Abbildung 6.1.1) verhält. Allein aus der Phase am Beginn des Spektrums lässt sich das Vorzeichen ablesen.

Das magnetische Hyperfeinfeld und der elektrische Feldgradient wurden aus diesen Spektren zu $B_{hf} = -5.6 (2) \text{ T}$ und $V_{zz} = 11.1 (1) \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$ bestimmt. Die Größe des Feldwertes und der EFG entsprechen den bereits in der anderen Detektorkonfiguration gemessenen Werten für NN=9. Das magnetische Hyperfeinfeld von ^{111}Cd auf der Ni(111)-Kristalloberfläche am substitutionellen Terrassenplatz (NN=9) ist negativ.

Um zu bestätigen, dass das angelegte externe Magnetfeld groß genug zur vollständigen Magnetisierung des Ni-Kristalls ist, wurde das magnetische System antiparallel zur definierten z -Richtung angelegt. Mit dieser Magnetfeldkonfiguration wurde das $R(t)$ -Spektrum für etwa zwei Stunden bei 300 K aufgenommen.

Abbildung 6.1.5 zeigt das so gewonnene TDPAC-Spektrum und die Anpassungskurve. Im Vergleich zu vorher zeigt sich das $R(t)$ -Spektrum nun tatsächlich mit einer um 180° verschobenen Phase.

Die bei einer Messtemperatur von $T = 300$ K die ^{111}Cd -Sonden ihren substitutionellen Terrassenplatz mit $\text{NN}=9$ bei behalten, bedeutet, eine Umkehr der Feldrichtung von B_{hf} eine Ummagnetisierung der Domänen des Ni-Einkristalls.

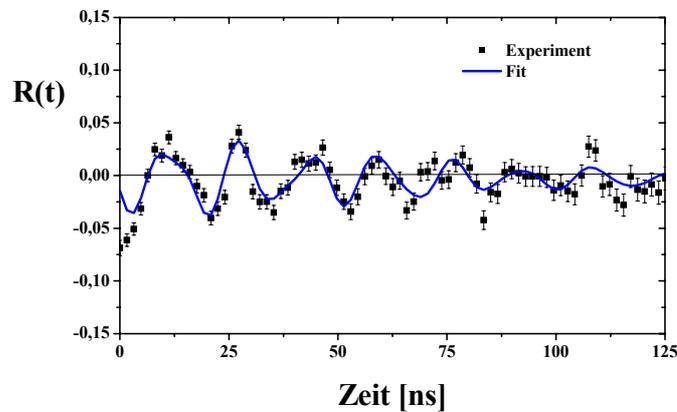
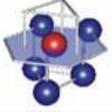


Abbildung 6.1.5: PAC-Spektrum mit Anpassungskurve für den substitutionellen Terrassenplatz. Das externe Magnetfeld ist angelegt antiparallel zur z-Richtung und die Messungen wurden in der $135^\circ/45^\circ$ -Detektorgeometrie durchgeführt.

Zusammengefasst ergibt sich:

Die ersten drei Messungen haben nachgewiesen, dass mit einem relativ einfach präparierten Cd-Ni-System die Vorzeichenmessung mit dem zuvor erwähnten Magnetsystem durchführbar ist. Das externe Magnetfeld ist stark genug, um die magnetischen Domänen des Ni-Substrats in eine vorgewählte Richtung auszurichten. Das Vorzeichen des magnetischen Hyperfeinfeldes von Cd auf diesen Gitterplatz wurde als negativ bestimmt und stimmt mit dem von Y. Manzhur [Man05] angegebenen überein, die Feldstärke und die Parameter der Quadrupolwechselwirkung stimmen mit den Werten aus anderen Messungen überein. Hiermit wird der in Abbildung 48 bei [Pot01] vermutete Verlauf des Hyperfeinfeldes für ^{111}Cd auf Nickel in Abhängigkeit der Koordinationszahl bis zur Konfiguration $\text{NN}=9$ bestätigt.

6.2 Das Vorzeichen der freien inneren Eckenplätze ($\text{NN}=5$) auf Ni(111)

	Host	Sonde	$ V_{zz} $ [10^{17} V/cm 2]	B_{hf} [T]	η	β [$^\circ$]	T_A [K]	T_M [K]
	Ni(111)	^{111}In	4.3 (2)	-4.1 (9)	0.24 (8)	49 (8)	-	150

Die Bedingungen der Präparation des freien inneren Eckenplatzes sind aus der Arbeit von K. Potzger [Pot01] übernommen. Eine maximale Besetzung der Platzes mit der Koordinationszahl $\text{NN}=5$ wird erreicht, wenn die Anlasstemperatur auf $T = 150$ K eingestellt wird. Das externe Magnetfeld wurde antiparallel zur definierten z-Achse angelegt. Das

magnetische System und der Ni(111)-Kristall wurden auf 150 K abgekühlt und danach wurden die ^{111}In -Sonden auf den gestuften Ni-Einkristall aufgebracht (Soft Landing).

Die $R(t)$ -Spektren wurden innerhalb von fünf Stunden bei einer Temperatur von 150 K aufgenommen. Wegen technischer Probleme mit dem Kühlsystem war die Temperatur instabil. Das ist der Grund, weshalb die Messung nach 5 Stunden abgebrochen werden musste, woraus die schlechte Statistik des $R(t)$ -Spektrums resultiert. Der Vergleich der B_{hf} - und EFG-Werte mit bisherigen Messungen [Pot02, Pra04] zeigt, dass die Plätze mit der Koordinationszahlen $\text{NN}=5$ und $\text{NN}=6$ auch in dieser Messung präpariert wurden. Die Anpassung des $R(t)$ -Spektrums ergab, dass auf dem Ni(111)-Einkristall etwa 22 % der Sondenatome identische freie innere Eckplätze ($\text{NN}=5$) und fast 10% die Plätze mit $\text{NN}=6$ besetzen.

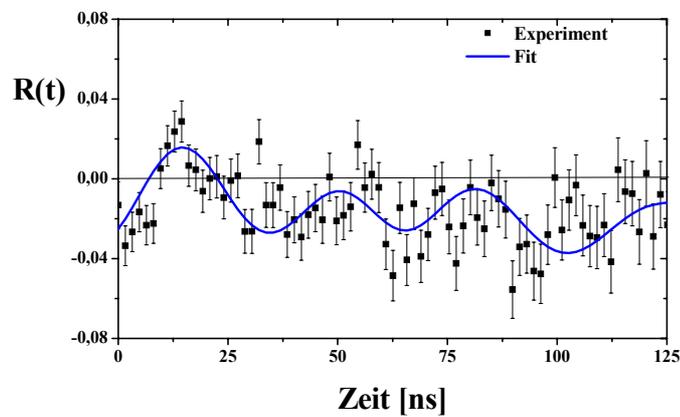


Abbildung 6.2: $R(t)$ -Spektrum mit Anpassungskurve für die freien inneren Eckplätze mit $\text{NN}=5$ und $\text{NN}=6$ auf der Ni(111)-Oberfläche.

Ungeachtet der schwachen Statistik der Messung ist die Phase deutlich während der ersten 15 ns der $R(t)$ -Kurve in Abbildung 6.2 zu erkennen, was darauf hindeutet, dass B_{hf} für die beiden erhaltenen Sondenfraktionen das gleiche Vorzeichen hat.

Auf beiden Plätzen ist somit das magnetische Hyperfeinfeld negativ, es hat die Werte, die aus der Anpassung gewonnen wurden: $B_{\text{hf}} = -4.1 (9) \text{ T}$ für $\text{NN}=5$ und $B_{\text{hf}} = -1.8 (9) \text{ T}$ für $\text{NN}=6$.

Die Werte sind mit dem Resultat von Y. Manzhur verträglich.

6.3 Der substitutionelle Kantenplatz (NN=7) auf Ni(111)

	Host	Sonde	$ V_{zz} $ [10^{17} V/cm 2]	B_{hf} [T]	η	β [$^\circ$]	T_A [K]	T_M [K]
	Ni(111)	^{111}In	7.6(9)	-4.4(9)	0.7	20	-	300

Das Ziel dieser Messung war es, Sonden auf den Plätzen mit der Koordinationszahl NN=7 zu präparieren. Dazu wurde ein gestufter Ni(111)-Kristall benutzt und die Präparationsbedingungen aus der Arbeit von K. Potzger [Pot01] übernommen. Die dominante Besetzung dieses Platzes war bei einer Ausheiltemperatur von $T = 300$ K zu erwarten.

Die experimentellen Einstellungen der Messapparatur wurden gegenüber den vorangegangenen Messungen nicht verändert. Das TDPAC-Spektrum wurde für eine Dauer von etwa zehn Stunden (Abbildung 6.3) aufgezeichnet. Aus der Anpassungskurve, die Werte für den Feldgradient und das magnetische Hyperfeinfeld lieferte, wurde geschlossen, dass etwa 22 % der Sondenatome auf substitutionellen Kantenplätzen NN=7 und etwa 10 % der Sonden einen NN=6-Platz der Ni(111)-Kristalloberfläche einnahmen.

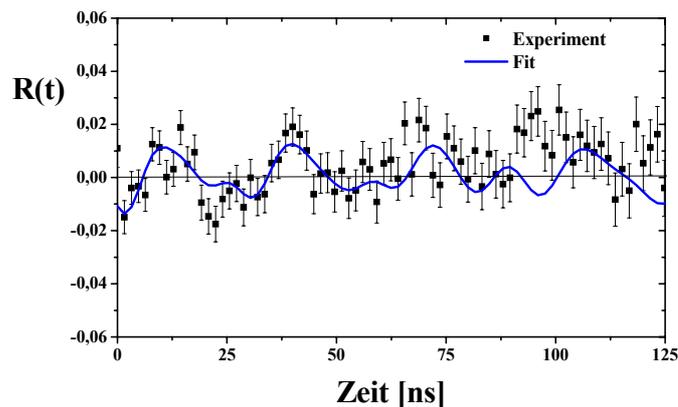


Abbildung 6.3: $R(t)$ -Spektrum und Anpassungskurve für ^{111}Cd am substitutionellen Kantenplatz auf der Oberfläche des Ni(111)-Einkristalls.

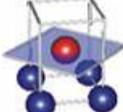
Der Anpassung des $R(t)$ -Spektrums sagt aus, dass das Vorzeichen des magnetischen Hyperfeinfeldes negativ ist, $B_{hf} = -4.4(9)$ T. Der elektrische Feldgradient ist $V_{zz} = 7.6(9) \cdot 10^{17}$ V/cm 2 . Unter Berücksichtigung des Fehlerbereichs sind die hier gewonnenen V_{zz} und B_{hf} kompatibel mit den entsprechenden Werten, die in den Arbeiten von K. Potzger [Pot01] und von Y. Manzhur [Man05] ermittelt wurden.

6.4 Der freie innere Eckenplatz (NN=6) auf der Ni(111)-Oberfläche

	Host	Sonde	$ V_{zz} $ [10^{17} V/cm 2]	B_{hf} [T]	η	β [$^\circ$]	T_A [K]	T_M [K]
	Ni(111)	^{111}In	7.4(9)	-1.7(9)	0.3	20	-	300

Bei zwei der oben gezeigten Messungen (Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3) wurde außer dem freien inneren Eckenplatz (NN=5) und dem substitutionellen Kantenplatz (NN=7) auch die Parameter für die Hyperfeinfelder des Platzes mit der Koordinationszahl NN=6 erhalten. Es ist deutlich zu sehen, dass beide $R(t)$ -Kurven einen positiven Anstieg haben. Das ist nur in dem Fall möglich, wenn B_{hf} nicht nur für NN=5 oder NN=7 sondern auch für NN=6 die gleiche Richtung hat. Damit ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit für die beiden erhaltenen Sondenfraktionen ein negatives Vorzeichen von B_{hf} .

6.5 Freier Terrassenplatz (NN=4) auf Ni(001)

	Host	Sonde	$ V_{zz} $ [10^{17} V/cm 2]	B_{hf} [T]	η	β [$^\circ$]	T_A [K]	T_M [K]
	Ni(001)	^{111m}Cd	0.27(5)	+7.3 (9)	0.1	0	-	64

Für diese Messungen wurden das magnetische System und der Ni(001)-Kristall mithilfe des Helium-Durchflusskryostats auf eine Temperatur von 64 K abgekühlt, ehe die Sondenatome aufgesetzt wurden. Diese Prozedur wurde unternommen, um die Beweglichkeit der Sonden auf der Oberfläche herabzusetzen.

Während des Experimentes wurde die Temperatur stabil gehalten. Die radioaktiven ^{111m}Cd -Sonden wurden auf die Ni(001)-Kristalloberfläche aufgedampft (Soft Landing). Das Magnetsystem und die Detektoranordnung ($135^\circ/45^\circ$ -Detektorgeometrie) wurden aus der vorgehenden Messung übernommen (das externe Magnetfeld wurde antiparallel zur definierten z -Richtung angelegt).

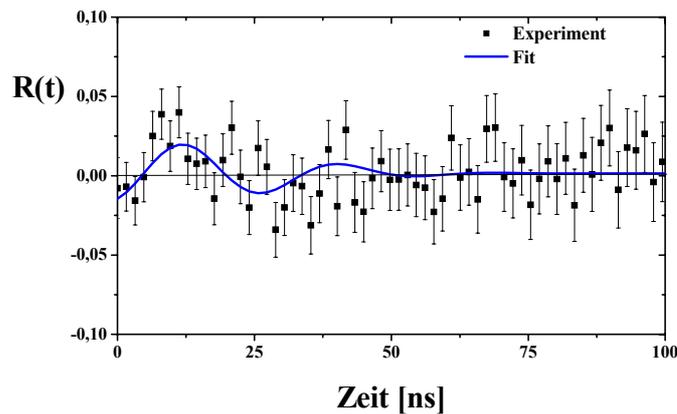


Abbildung 6.4: $R(t)$ -Spektrum und Anpassungsfunktion der Hyperfeinwechselwirkung von ^{111}Cd -Sonden auf dem freien Terrassenplatz auf Ni(001), d.h. NN=4, bei einer Temperatur von 64K.

In dieser Messung wurde die Sonde ^{111}mCd benutzt. Die Halbwertszeit von ^{111}mCd beträgt weniger als zwei Stunden (siehe Kapitel 2.4.2), aufgrund der daraus resultierenden kurzen Messzeit ergibt sich die mangelhafte Statistik des $R(t)$ -Spektrums (siehe Abbildung 6.4).

Jedoch hat die kurze Halbwertszeit den großen Vorteil für die Messung bei solch tiefen Temperaturen, da die Messung beendet ist, bevor Atome das Restgases in störender Menge angefroren sind.

Mit Sicherheit kann aus diesem $R(t)$ -Spektrum das Vorzeichen von \mathbf{B}_{hf} ermittelt werden. In den ersten 15 ns nach dem absoluten Zeitnullpunkt zeigt sich eine eindeutig positive Steigung, was bei negativer Anisotropie des Sondenkernes (laut Tabelle 2.1) ergibt, dass das Vorzeichen des magnetischen Hyperfeinfeldes positiv ist. Damit können wir für das magnetische Hyperfeinfeld bei NN=4 vermerken: $B_{\text{hf}} = +7.3 (9) \text{ T}$. Der absolute Betrag des Feldes ist im Einklang mit bisherigen Messungen. Das Vorzeichen ist für diese Arbeit zum ersten Mal bestimmt worden. Es wurde bisher aus Systematiken erraten [Pot02] oder aus Rechnungen vorausgesagt (von Bellini *et al.* und Mavropoulos [Bel04, Mav03]).

6.6 Systematik der gemessenen magnetischen Hyperfeinfelder

Das magnetische Hyperfeinfeld wurde in der $135^\circ/45^\circ$ -Detektorkonfiguration mit einem Magnetsystem gemessen. Es zeigte sich, dass die $135^\circ/45^\circ$ Detektoreinstellung sehr empfindlich auf ein \mathbf{B}_{ext} ist. Mit den neuen angewandten experimentellen Einstellungen wurden die Vorzeichen des magnetischen Hyperfeinfeldes auf verschiedenen Ni-Kristalloberflächen innerhalb des UHV-Kammers (ASPIC) erfolgreich gemessen.

Das Vorzeichen von \mathbf{B}_{hf} wurde mit der atomaren Auflösung für NN=4 auf einem Ni(001) und NN=9, NN=7, NN=6 und NN=5 auf einer Ni(111)-Einkristalloberfläche gemessen.

Die neuen Ergebnisse werden in der Tabelle 6.1 aufgelistet und werden in den Vergleich mit den Ergebnissen anderer Arbeiten gestellt.

Mit der Ausnahme von NN=9 wurden die TDPAC-Messergebnisse in dieser Arbeit (siehe Tabelle 6.1) aus den Spektren mit der 135°/45°-Detektorkonfiguration entnommen. Die Bestimmung des Vorzeichen liefern ein positives Vorzeichen für NN=4 und bestätigen die Angaben in einer vorausgegangenen Arbeit [Man05].

Die Ergebnisse für die gemessenen Werte der magnetischen Hyperfeinfelder ($|B_{hf}|$) und elektrische Feldgradienten (V_{zz}) sind in Übereinstimmung mit den Werten anderer Arbeiten [Voi91, Pot02, Pra04, VoiPh, Gra96 und Web02].

Tabelle 6.1.: Die Messergebnisse im Vergleich zu den bisherigen Messungen des induzierten B_{hf} .

NN	Substrat	$ V_{zz} $ in 10^{17} V/cm ²	B_{hf} in T	Referenz
9	Ni(111)	12.3 (3)	6.6 (2)	[Voi91]
9	Ni(111)	11.1 (1)	-5.6 (2)	Diese Arbeit, [Man05]
7	Ni(111)	7.3 (2)	4.1 (5)	[Pot02]
7	Ni(111)	7.6 (9)	-4.4 (9)	Diese Arbeit
6	Ni(111)	6.1 (2)	1.0 (6)	[Pot01]
6	Ni(111)	7.4 (9)	-1.8 (9)	Diese Arbeit, [Man05]
6	Ni(111)	7.4 (9)	-1.7 (9)	Diese Arbeit
5	Ni(111)	6.7 (2)	3.9 (4)	[Pot02]
5	Ni(111)	6.7 (5)	4.5 (5)	[Pra04]
5	Ni(111)	4.3 (2)	-4.1 (9)	Diese Arbeit
4	Ni(001)	0.27 (3)	7.3 (2)	[VoiPh]
4	Ni(001)	0.27 (5)	+7.3 (9)	Diese Arbeit
3	Ni(111)	1.0 (1)	16.0 (3)	[Pot02], [Web02]
8	Ni(111)	8.2 (2)	3.5 (4)	[Gra96]

Die grafische Darstellung in der Abbildung 6.6.1 zeigt die Ergebnisse der Vorzeichenmessung zusammen mit den zwei verschiedenen theoretischen Berechnungen (DFT - Dichte Funktional Theorie) von Mavropoulos [Mav03] und von Bellini et. al. [Bel04] und der Kurve der bisher veröffentlichten Messungen [Pot02].

Magnetfelder, für die auch das Vorzeichen gemessen wurde, sind durch einen Stern gekennzeichnet.

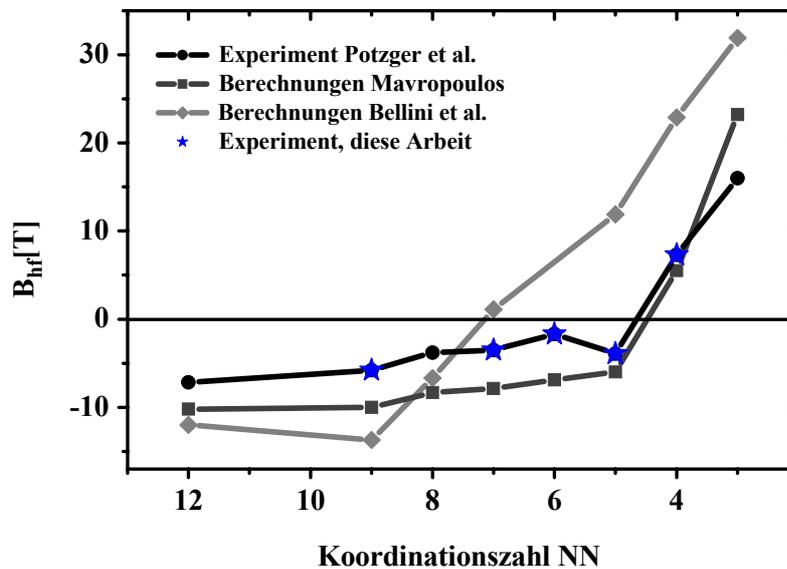


Abbildung 6.6.1: Grafische Darstellung der Koordinationszahlabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes (B_{hf}). Die Messungen der Vorzeichen werden in der Abbildung als Sterne angezeigt. Die Beträge der erhaltenen Werte stimmen mit bisherigen Experimenten überein. Gemäß dieser Ergebnisse ist eine Änderung im Vorzeichen zwischen $NN=4$ und $NN=5$ zu sehen.

In einer Reihe von Experimenten hat K. Potzger das magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} für verschiedene Oberflächenplätze gemessen und in einer Arbeitshypothese Vorzeichen der Hyperfeinfelder von Cd auf der Ni-Oberfläche vorgeschlagen. Potzger nahm ein „Minimum nahe der Koordinationszahl 6“ an (in Abbildung 48, Seite 50 [Pot02]). Genau hier sollte der Vorzeichenwechsel im Verlauf des magnetischen Hyperfeinfeldes stattfinden. Aus diesem Postulat ergibt sich die in der Zeichnung 6.6.1 dargestellte Kurve (Experiment Potzger et al.). Die Hypothese gründete sich auf die identische Annahme von Voigt [Voi90] und auf Rechnungen von Mavropoulos [Mav98], in denen für die Felder von Zn auf Nickel ein Vorzeichenwechsel zwischen $NN=8$ und $NN=4$ vorausgesagt wird.

In der Arbeit von A. Weber [Web02] ergeben sich bei der Auswertung des Spektrums des freien Terrassenplatzes von Cd auf der (111)-Oberfläche von Nickel ein EFG von $1.0(1) \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2}$ und ein magnetisches Hyperfeinfeld von $16.0(3) \text{ T}$. A. Weber führt die drei Argumente an, die für den Vorzeichenwechsel sprechen:

1. Rechnungen von Lindgren zum B_{hf} von Cd auf der Ni(001)-Oberfläche sagen einen Vorzeichenwechsel sowie eine Überhöhung des Feldwertes voraus.
2. Systematische Untersuchungen von Potzger *et al.* [Pot01] zum B_{hf} der Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ in Abhängigkeit von der Koordinationszahl der Sondenposition zeigen

einen Trend zu zunehmend positiven Feldern bei abnehmender Koordinationszahl. Dort findet sich eine ausführliche Diskussion zu dieser Systematik.

3. PAC- und Mößbaueruntersuchungen zum magnetischen Hyperfeinfeld von Cd ($^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$) und Sn ($^{119}\text{Sb}/^{119}\text{Sn}$) (5sp-Elementen) in Fe, Co, Ni zeigen einen Trend der Feldwerte, wenn sie als Leerstellenkomplexe auftreten [Waa81], [Wey89], die der Systematik auf Oberflächen entspricht.

Die Systematik von K. Potzger wurde im Jahre 2003 im Wesentlichen durch eine nachträgliche Berechnung [Mav03] bestätigt. Die durchgeführten Berechnungen bestätigen in den meisten Fällen die aus den Experimenten vorgeschlagenen Vorzeichen für die Hyperfeinfelder im Trend. Der wirklich belangreiche Unterschied liegt jedoch bei NN=5, wo die Beträge von $|B_{hf}|$ innerhalb der Fehler übereinstimmen, doch das in dieser Arbeit gemessene Vorzeichen entgegengesetzt zu der Vermutung von Potzger ist.

In der theoretischen Berechnungen von Mavropoulos werden die Wellenfunktionen der Elektronen im Gitter in Form vom Green's-Funktionen berechnet und in einem zweiten Schritt die Streuung der Elektronen an einem Störstellenpotenzial im Gitter berücksichtigt (sogenannte „real space Green's function embedding method“). In den Rechnungen von Mavropoulos wird eine Temperatur von $T = 0$ angenommen, und es wurde keine Relaxation des Gitters berücksichtigt.

In der Realität relaxiert das System, d.h., die Positionen der Probenatome und Ni-Nachbaratome verschieben sich, um die Formänderungsenergie zu minimieren. Im Jahre 2004 wurden Rechnungen von Bellini *et al.* veröffentlicht [Bel04], die dieser Gitterrelaxation Rechnung tragen. Die Methode von Bellini benutzt eine Anordnung von Atomen in einer Zelle eingeschränkter Größe und erzeugt das Kristallgitter durch Wiederholung dieser Zelle (sogenannte „supercell method“). Diese Methode kann die Relaxation des Gitters berücksichtigen. Es ergab sich, dass unter Berücksichtigung einer vernünftigen Relaxation, das Vorzeichen $|B_{hf}|$ bei NN=5 statt negativ positiv sein sollte.

Bevor die hier vorgestellte Arbeit angefangen wurde, war nur das negative Vorzeichen des magnetischen Hyperfeinfeldes (B_{hf}) von Cd im Volumen des Ni-Kristalls (d.h. NN=12) aus Messungen bekannt [Shi68]. Es wurde mit der Messungen des Vorzeichens von B_{hf} des substitutionellen Terrassenplatzes (NN=9) einer Ni(111)-Oberfläche begonnen. Dieser Oberflächeplatz ist am leichtesten zu präparieren und dient als guten Test für die experimentellen Einstellungen der neuen Vorzeichenmessungen in der 135°/45°-Detektorgeometrie. Wie erwartet ist das gemessene Vorzeichen des magnetischen

Hyperfeinfeldes (B_{hf}) an NN=9 in Übereinstimmung mit den beiden DFT-Berechnungen: Es ist negativ.

In der Abbildung 6.3 sind das $R(t)$ -Spektrum und die Anpassungsfunktion für ^{111}Cd am substitutionellen Kantenplatz des Ni(111)-Einkristalls (die Koordinationszahl NN=7) präsentiert, in der das Vorzeichen des magnetischen Hyperfeinfeldes (B_{hf}) negativ ist. Die erhaltenen Werte passen besser zu den Berechnungen von Mavropoulos.

Die Anpassungskurve in der Abbildung 7.2 für den freien inneren Eckplatz (NN=5, NN=6) der Ni(111)-Oberfläche liefert einen starken Hinweis, dass das magnetische Hyperfeinfeld an diesem Ort der Oberfläche negativ ist. Die „real space Green’s function embedding method“ von Mavropoulos ist mit diesen Ergebnis im Einklang.

Die Anpassungskurve und $R(t)$ -Spektrum der Hyperfeinwechselwirkung von ^{111}Cd -Sonden auf dem freien substitutionellen Terrassenplatz auf Ni(001), d.h. NN=4 sind in der Abbildung 6.4 gezeigt. Beide DFT-Berechnungen ergeben einen positiven Wert des B_{hf} . Tatsächlich bestätigt das Experiment einen positiven Wert für das magnetische Hyperfeinfeld an dem Adatomplatz (NN=4). Hier wiederum kommt die Berechnung von Mavropoulos sehr nahe an den Wert des gemessenen Feldes.

Für NN=3 kann ein positives Vorzeichen angenommen werden, obwohl das Vorzeichen an dieser Oberflächestelle hier nicht gemessen wurde. Es wurde auch kein Versuch unternommen, um das Vorzeichen des freien inneren Eckenplatzes (NN=6) experimentell zu bestimmen, für das Potzger mit der $180^\circ/90^\circ$ -Standarddetektorkonfiguration ein Hyperfeinfeld gemessen hat (von [Pot02]). Dieser Wert ist einfach zu klein, um eine genaue Schätzung des Vorzeichens in der auf das Vorzeichen empfindlichen Konfiguration in der $135^\circ/45^\circ$ -Anordnung zu bekommen. Jedoch, von der Logik der anderen Messungen (andere Probenplätze) und im Vergleich mit der Theorie kann geschlossen werden, dass das magnetische Feld an dem freien inneren Eckenplatz auch negativ ist.

Im Falle von Bandstrukturen werden die Zustandsdichten am Kernort, die entsprechend der Spinrichtung aufgespalten sind in $\rho_\uparrow(0, E)$ und $\rho_\downarrow(0, E)$, zur Abschätzung des magnetischen Hyperfeinfeldes benutzt. Der überwiegende Beitrag zu den magnetischen Hyperfeinfeldern von sp -Elementen auf substitutionellen Plätzen in Fe, Co und Ni wird dabei auf die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung der s-Elektronen (einschließlich „Corepolarisation“) zurückgeführt [Kan81]. Die Beiträge der p-Elektronen spielen für die Feldgradienten eine Rolle. Die Rechnungen von Kanamori liefern Niveaudichten für die spinaufgespaltenen Bänder, die sich durch eine Vertiefung in bindende und antibindende Zustände separieren lassen. Die Begrenzung zwischen beiden Zuständen ist durch eine Vertiefung, den sogenannten

„Fano Dip“, erkennbar. Aufgrund der Wechselwirkung mit dem d -Band des Nickels liefern die bindenden Zustände ein negatives Hyperfeinfeld. Dieses überwiegt am Anfang der jeweiligen Serie der sp -Elemente im Periodensystem der Elemente, also bei Cu, Zn oder Ag, Cd.

Ein positives Hyperfeinfeld entsteht durch die sukzessive Besetzung des $\rho_{\uparrow}(0, E)$ -Bandes der antibindenden Zustände. Mit Fortschreiten zu schwereren Elementen der jeweiligen Serie wird auch das $\rho_{\downarrow}(0, E)$ -Band besetzt, was zu einer Kompensation führt und das magnetische Hyperfeinfeld schließlich wieder kleiner werden lässt. Dies Zustandsdichten sind in der Abbildung 6.6.2 für drei Beispiele illustriert, wobei sich die berechneten Hyperfeinfelder aus den berechneten Niveaudichten ableiten lassen.

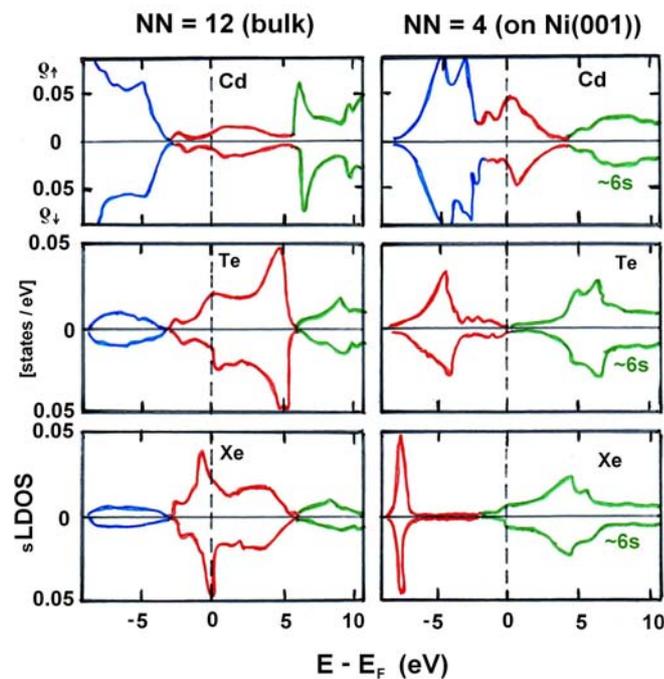


Abbildung 6.6.2: Die spinaufgelösten Zustandsdichten der s -Elektronen: s LDOS der Cd-, Te- und Xe-Fremdatome im Ni-Volumen (links) und auf der Ni(001)-Oberfläche (rechts). In jedem Graphen sind die LDOS für „Spin-up“ über der Null-Linie und für „Spin-down“ unterhalb der Null-Linie dargestellt. Die Farben blau und rot deuten die bindenden und antibindenden Zustände an. Abbildung nach [Mav03].

Die Veränderung der lokalen Zustandsdichten der Adatome ist in Abbildung 6.6.2 dargestellt. Hier sind die Ergebnisse der Rechnung zu den Zustandsdichten der s -Elektronen von Mavropoulos [Mav03] für Cd, Te und Xe-Adatome auf Ni(001) (NN=4) den Zustandsdichten an den Fremdatomen im Volumen des Kristalls (NN=12) gegenübergestellt. Bei Te tritt der Unterschied besonders deutlich zu Tage: Die für NN=12 ein breites Band an der Fermikante bildende Zustandsdichte der s -Elektronen fällt für das Adatom mit NN=4 unter die Fermikante, die selber in einer Art Bandlücke angesiedelt ist. Diese Doppelstruktur

in den Zustandsdichten ist bei Cd relativ zur Fermienergie bei höheren Energien anzutreffen als bei Te, während die Struktur für Xe bei tieferen Energien liegt. Auch für Adatome ergibt sich das magnetische Hyperfeinfeld aus der Differenz der Besetzung in den spinaufgespaltenen Unterbändern.

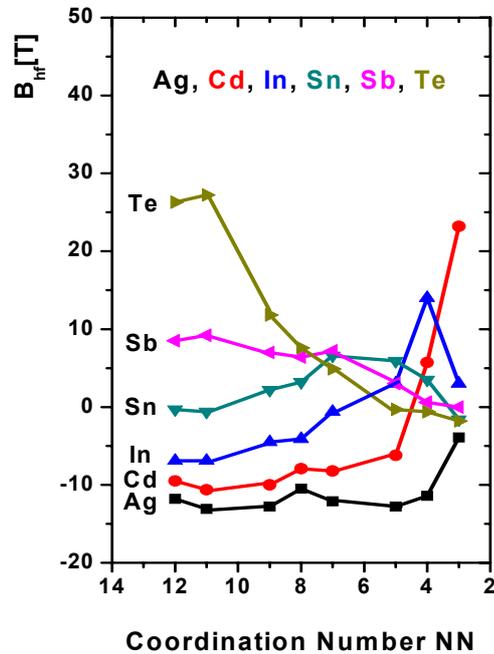


Abbildung 6.6.3: Die berechnete Koordinationszahlabhängigkeit des B_{hf} für Ag, Cd, In, Sn, Sb und Te als Sondenatome auf verschiedenen Plätzen der Ni-Oberfläche nach [Mav03].

Durch Berechnung der Bänder für die jeweiligen Positionen der Fremdatome auf der Ni-Oberfläche kommt Mavropoulos [Mav03] zu den Voraussagen für die Magnetfelder, die in Abbildung 6.6.3 gezeigt sind. Mavropoulos stellt in bestimmten Fällen eine klare Korrelation zu den Koordinationszahlen fest. Auch die von Mavropoulos *et al.* [Mav98] durchgeführten *ab-initio*-LSDA-Rechnungen zu den magnetischen Hyperfeinfeldern der 4sp-Elemente auf Ni-Oberflächen können als Bestätigung der experimentell gefundenen magnetischen Hyperfeinfelder von ^{111}Cd und sein Vorzeichen genommen werden.

Wenden wir uns jetzt den für die verschiedenen Plätze gemessenen Feldgradienten zu.

6.7 Systematik der gemessenen Feldgradienten

Es gibt mehrere Messungen des Feldgradienten von Cd-Atome auf verschiedenen magnetischen (z.B. Ni) und unmagnetischen Elementen (Cu, Ag, Pd) [Cot04]. Die Messungen auf Ag- und Pd-Oberflächen sind von S. Cottenier in [Cot04] interpretiert worden:

Wenn die Sonden in der Terrasse eingebaut sind, haben die EFG große positive Werte und wenn die Sonden Adatomenplätze einnehmen, werden kleine positive oder negative Werte, gefunden. In beiden Fällen wird ein Zylindersymmetrischer Feldgradient mit V_{zz} senkrecht zur Probenoberfläche gemessen. Ein ähnliches hat B. Lindgren [Lin93] beschrieben. Cd ist ein sp-Element; laut B. Lindgren liefert die 5p-Ladungsdichte den Hauptbeitrag zum EFG. Befindet sich die Sonden auf einem Terrassenplatz mit 3- oder 4-facher Rotationssymmetrie um die z-Achse, so sind die $p_{x,y}$ -Orbitale entartet und der EFG ist parallel zur z-Achse ausgerichtet.

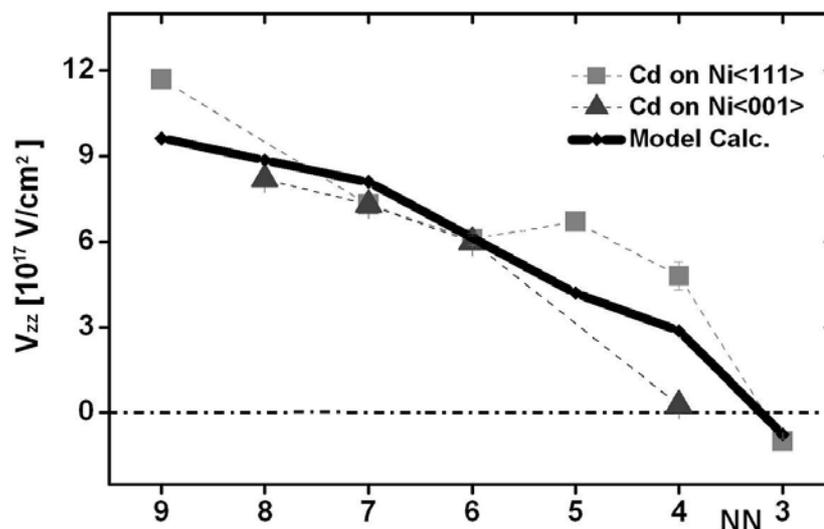


Abbildung 6.7.1: Die elektrischen Feldgradienten an Cadmium-Atomen auf verschiedenen Plätzen der Nickel-Oberfläche. Die Linie wurde entsprechend den Rechnungen von Cottenier für Cd auf einer Pd-Oberfläche eingezeichnet. Die Messpunkte stehen für die Feldgradienten von Cd auf der Ni-Oberfläche. Sie sind dieser Arbeit und der Literatur entnommen [Pot02, Pra04]. Die eingerahmten Werte sind für Konfigurationen mit $\eta \neq 0$ bestimmt worden und sind nur der Vollständigkeit halber mit aufgenommen worden.

Befindet sich das zu betrachtende sp-Atom auf der (001)- bzw. (111)-Oberfläche, wird seine Koordinationszahl und seine Symmetrie von O_h im Volumen auf die C_{4v} - bzw. C_{3v} -Symmetrie reduziert. Durch die reduzierte Koordinationszahl an der Oberfläche hybridisieren die Adatom-sp-Zustände weniger stark mit den Substrat-d-Zuständen als im Volumen. Das führt zu einer schwächeren Aufspaltung von bindenden und antibindenden s-Zuständen des Fremdatoms als im Volumen. Symmetriereduzierung geht immer einher mit der Herabsetzung der Entartung, was die Zustandsdichte reicher in der Struktur macht. Die

dreifach entarteten p-Zustände spalten in einen parallelen $p_{||}$ (= p_x, p_y) und einen senkrechten Anteil p_{\perp} (= p_z) auf, wobei der p_z -Zustand senkrecht zur Oberfläche des Substrats steht. Da in der C_{3v} - und C_{4v} -Symmetrie s-Zustände und der p_{\perp} (= p_z) derselben irreduziblen Repräsentation angehören, kommt es zu einer s- p_z -Hybridisierung.

Für den freien Terrassenplatz gilt, dass das $5p_z$ -Orbital und die $5p_{x,y}$ -Orbitale etwa gleich besetzt sind, man kann aufgrund dieser zylindersymmetrischen Ladungsverteilung einen sehr kleinen V_{zz} beobachten. Mit C_{4v} - bzw. C_{3v} -Symmetrie erwartet man einen V_{zz} , der senkrecht zur Oberfläche steht, das bedeutet $\eta = 0$.

Eine Systematik, in der man sieht, dass die Adatome sehr viel geringere Feldgradienten als die Atome in der Terrassen der (111)- und (100)-Oberfläche haben, wurde von Cottenier zusammengestellt. Die beobachteten experimentellen Ergebnisse hat Cottenier systematisch untersucht, basierend auf *ab initio* Rechnungen untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Größe und das Vorzeichen des Hauptteils von V_{zz} auf die sogenannten Asymmetriezahl Δn_p der p-Elektronen zurückzuführen ist (für Cd trägt die völlig gefüllte d-Schale zum EFG nicht bei). Die Asymmetriezahl wird als

$$\Delta n_p = \frac{1}{2} (n_{p_x} + n_{p_y}) - n_{p_z}$$

definiert, wobei n_{p_i} die Zahl von Elektronen in dem p_i -Orbital ist. Cottenier nimmt an, dass für die Δn_p bei dem zylindersymmetrischen Feldgradienten, die p_x - und p_y -Orbitale gleich besetzt sind. Für $\Delta n_p > 0$ wird ein Feldgradient mit positivem Vorzeichen erwartet, kugelförmige Symmetrie ($n_{p_x} = n_{p_y} = n_{p_z}$) führt zu $\Delta n_p = 0$ und folglich zu $V_{zz} = 0$. Die Ladungsakkumulation entlang der z-Achse (n_{p_z} groß) führt zu $\Delta n_p < 0$ und folglich zu negativen Vorzeichen. Die Vorzeichen der Feldgradienten können mit der TDPAC-Methode nicht gemessen werden und müssen aus den Rechnungen übernommen werden. Mit der richtigen Wahl einer Skalierung in der Abbildung 6.7.1., fallen die Δn_p und V_{ii} Datenpunkte fast zusammen, was bedeutet, dass getrennt von einem einzigartigen Skalierungsfaktor beide Größen grundsätzlich dasselbe Verhalten zeigen.

Die beobachtete Reaktion aller Zusatzkomponenten des EFG ist nichts anderes als eine Erscheinungsform der Besetzung der Cd 5p-Elektronen in den x-, y- und z-Orbitalen.

Die n_p gewinnt man dadurch, dass Zustandsdichte bis einer Energie integriert (in dem Fall des Feldgradienten ist das die Fermienergie) werden.

$$n_{p_i} = \int \rho_{p_i} dE$$

Cottenier hat daraus in seiner Publikation postuliert, dass von NN=3 nach NN=4 ein Vorzeichenwechsel stattfindet.

In der Abbildung 6.7.2 ist als Beispiel die Verteilung s- und p-Orbitalen für Sn gezeigt, wie sie Cottenier berechnet hat.

In ähnlicher Weise wurde die Besetzungsdifferenz für die p-Elektronen von Cd berechnet und die p-Anisotropiefunktion für verschiedene Elektronenenergien und Koordinationen von Cd vorausgesagt (siehe Abbildung 6.7.3).

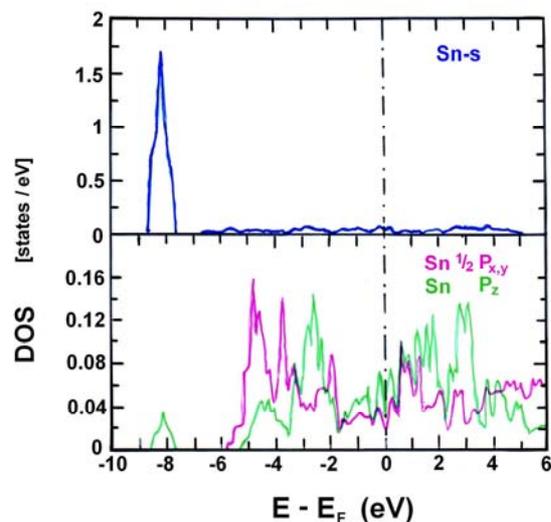


Abbildung 6.7.2: Niveaudichten von Sn a) s-DOS für Sn in einem Terrassenplatz auf Pd(100). (b) DOS für $p_{xy}/2$ (grüne Linie) und p_z (magenta Linie) für Sn in einem Terrassenplatz auf Pd(100) (aus [Cot04]).

Der Wert dieser Funktion an der Fermienergie gibt die p-Asymmetrien, die für V_{zz} relevant sind. Wenn diese Funktion bei einer gegebenen Energie E_0 negativ ist, bedeutet dies, dass die p_z -Zustände im Abstand $[-\infty, E_0]$ dominant besetzt sind.

Verkleinerte Zwischenatomentfernungen in der x,y -Richtung machen die $p_{x,y}$ -Orbitale breiter als das p_z -Orbital, so dass die p-Anisotropie and folglich V_{zz} in Bereichen weit unterhalb der Fermienergie negativ sind. Im Energiebereich in der Nähe der Fermienergie sind bei den meisten Plätzen die p_x - und p_y -Orbitale stärker besetzt, was zu einem positiven Feldgradient führt (siehe Abbildung 6.7.3.) Die p-Anisotropiefunktion wurde bereits zur Erklärung des positiven Feldgradienten für Cd in *hcp*-Cd benutzt.

Für niedrige Koordinationszahlen ist ein anderer stark negativer Beitrag über E_F vorhanden. Wenn die Koordinationszahl zunimmt, ändert sich das in einem stark positiven Beitrag, zuerst klein und in der Nähe von E_F , und ausgebreitet bis zu mehr als 5eV über E_F für die höchste

Koordinationszahl. Die Anisotropiefunktion spielt eine Hauptrolle im Verstehen der Systematik des EFGs an Sondenatomen.

Magnetismus kann man in dieser Weise auf die s-Orbitale beziehen und die Ladungsverteilung auf die p-Orbitale.

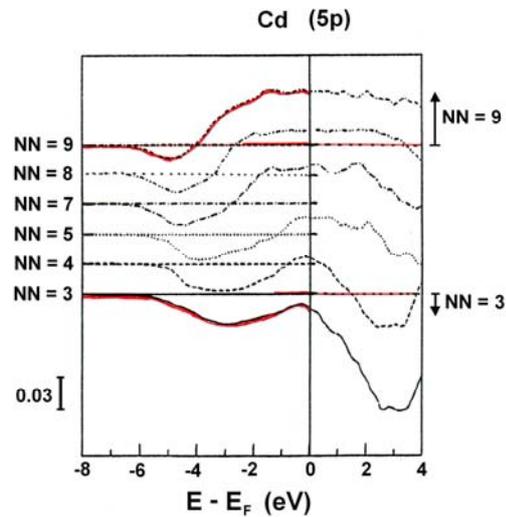


Abbildung 6.7.3: Die Besetzungsdifferenz in der 5p-Schale für Cd auf verschiedene Plätze auf der Pd-Oberfläche. Die Entfernung zwischen der Grundlinie von benachbarten Kurven ist 0.03 Zustände/eV, welcher gleichzeitig die y-Achse kalibriert. [aus Cot04].