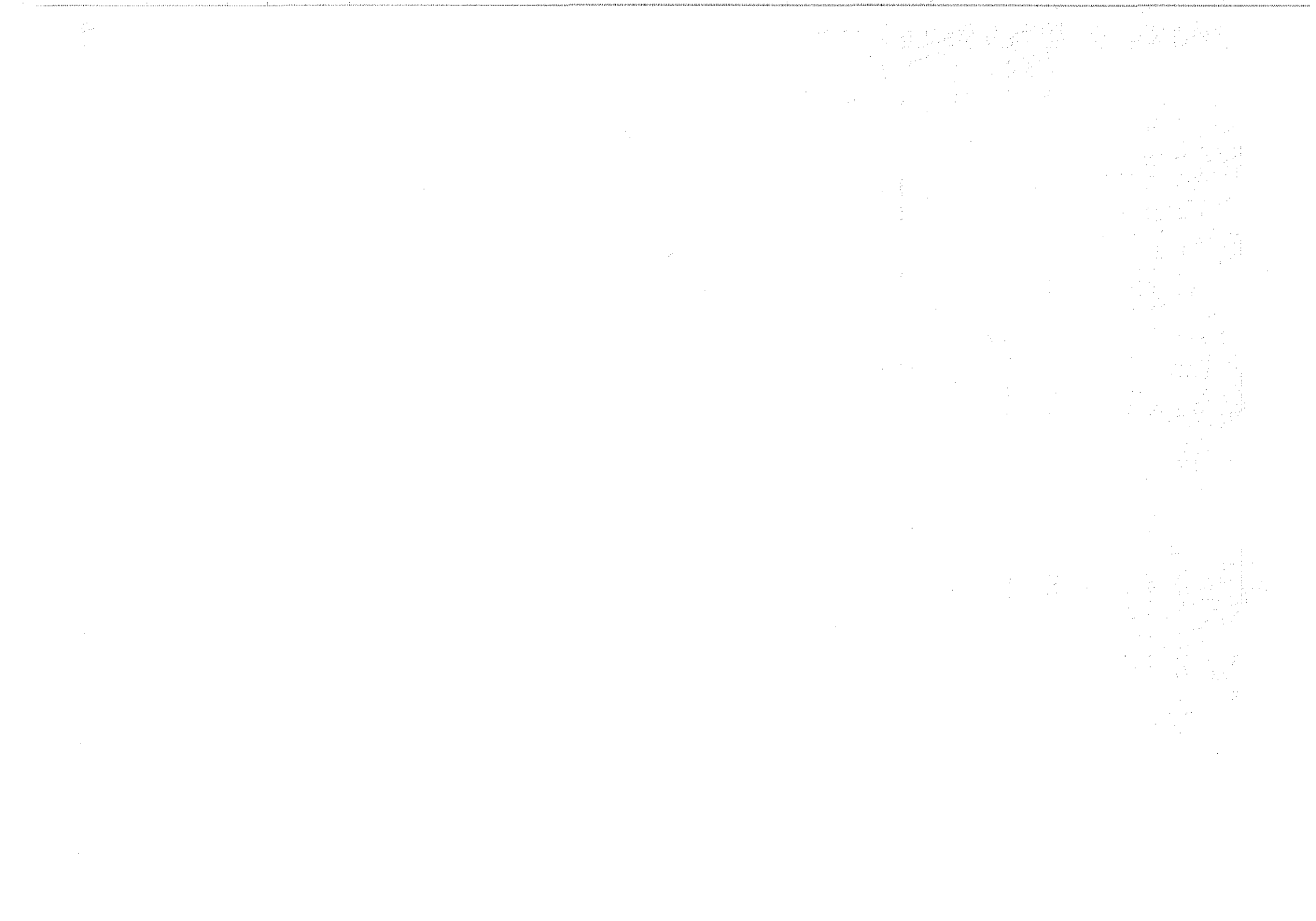
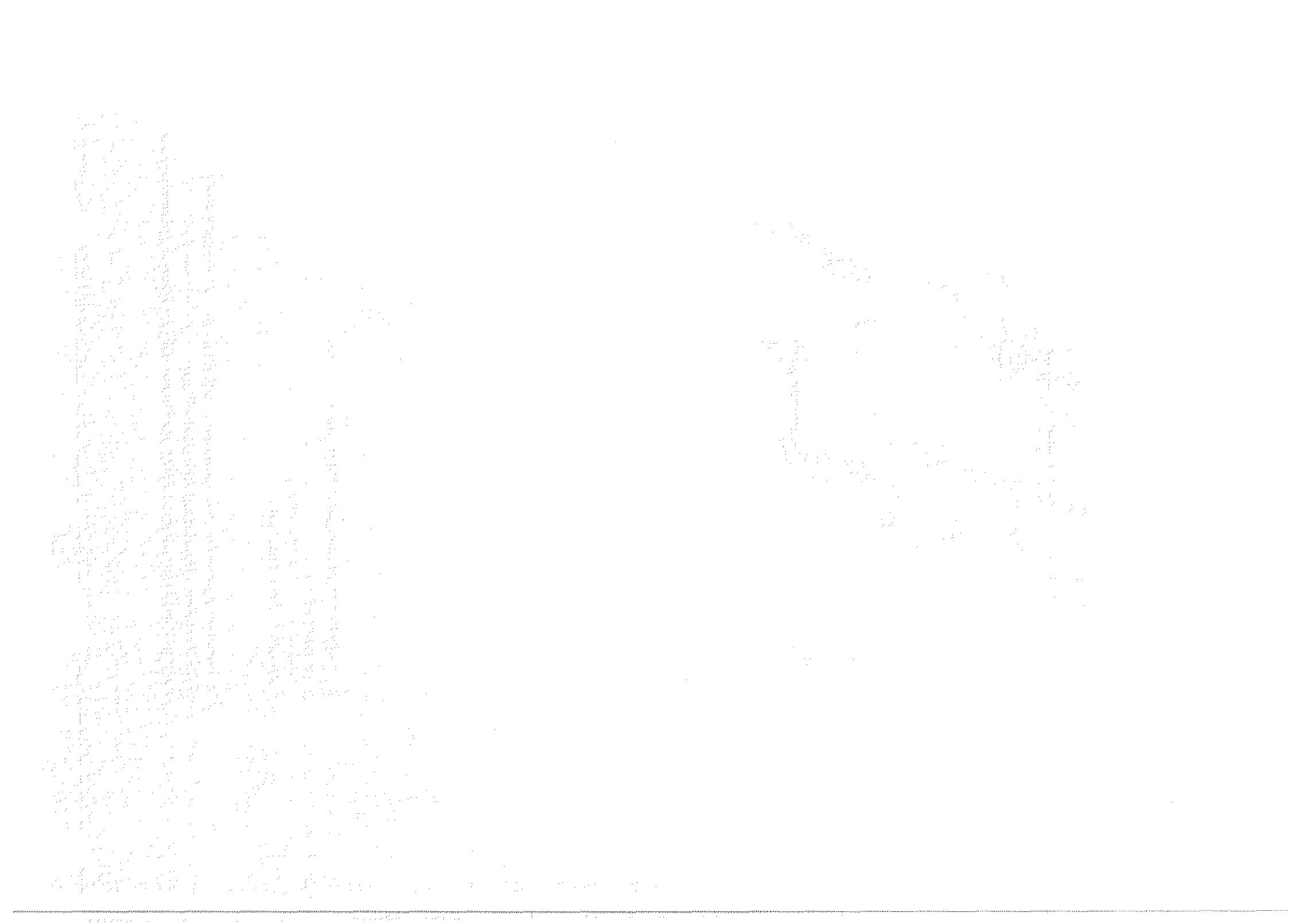
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

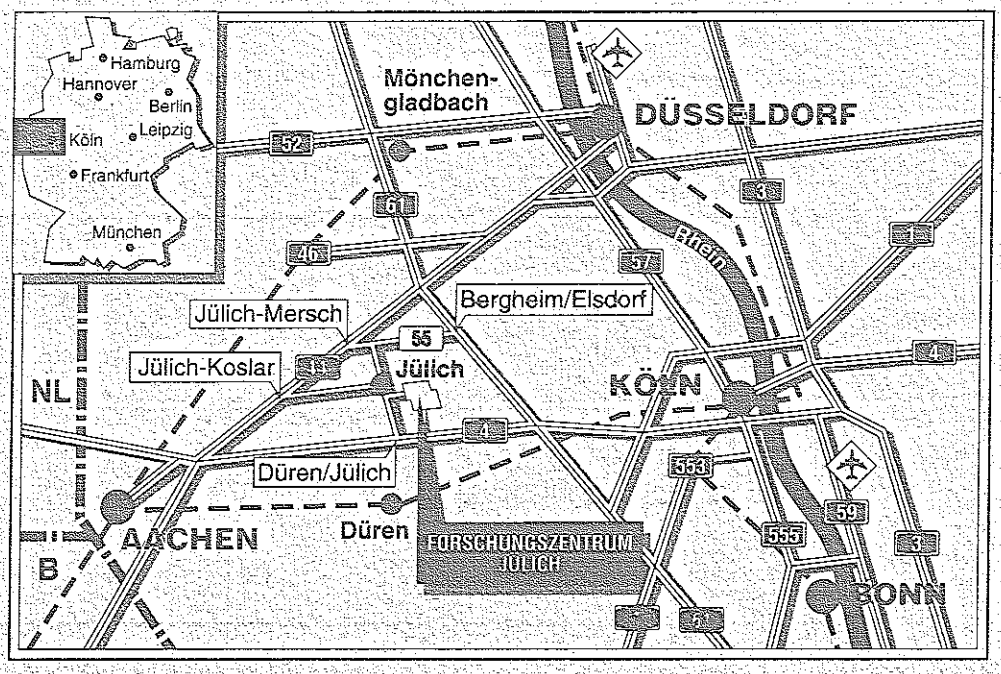
Institut für Festkörperforschung

Strukturelle und magnetische in-situ Untersuchungen an Pd/Fe(100)-Schichtsystemen auf MgO

Georg Kisters







Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2919
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-2919
D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 0 24 61 / 61 - 61 02 · Telefax: 0 24 61 / 61 - 61 03 · Telex: 8 33 556-70 kfa d

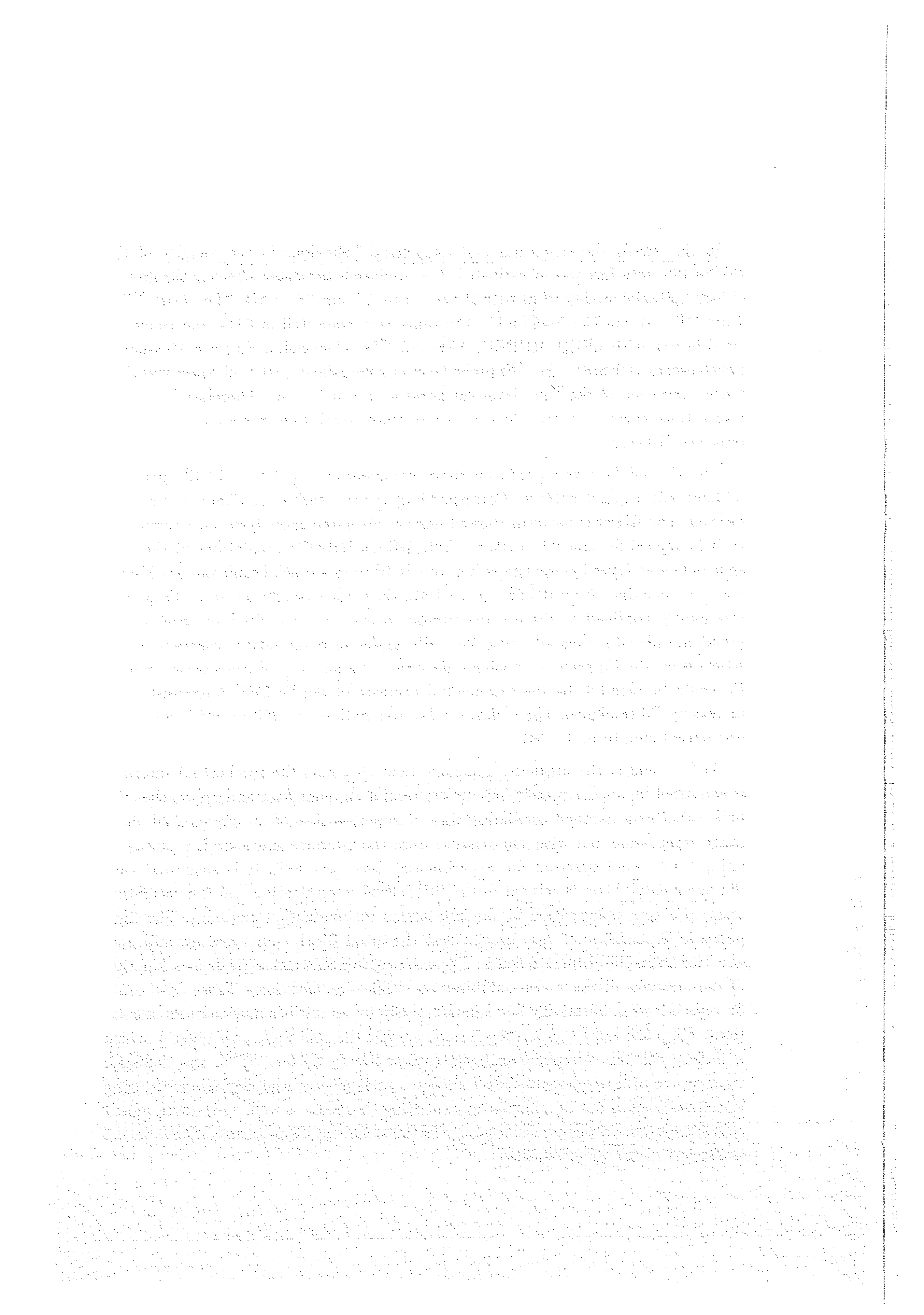
Strukturelle und magnetische in-situ Untersuchungen an Pd/Fe(100)-Schichtsystemen auf MgO

Georg Kisters

In this thesis the structural and magnetical behaviour in the vicinity of the Pd/Fe(100) interface was investigated. A procedure is presented allowing the growth of high epitaxial quality films with the structure 1.5 nm Pd/ d ML ^{56}Fe/ 2 ML ^{57}Fe/ 2 nm ^{56}Fe/ 40 nm Cr/ MgO(100). The films were deposited in UHV and characterized in-situ with LEED, RHEED, AES and ^{57}Fe Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS). The ^{57}Fe probe layer of 2 monolayer (ML) thickness was shifted by variation of the ^{56}Fe layer thickness d ($d = 0, 1, ..., 6$). Therefore hyperfine interactions could be measured with a monolayer resolution in dependence on the interface distance.

The Cr and Fe layers produced sharp commensurate p(1 × 1) LEED patterns without any superstructures. Corresponding terrace widths of about 8 nm were derived. The RHEED patterns showed narrow elongated spots lying on a semicircle as it is typical for smooth surfaces. Well defined RHEED oscillations of the (00) spot indicated layer by layer growth of the Fe films in a quasi Frank-van der Merwe manner. As judged from RHEED and CEMS the surface roughness in the Fe growth was mostly confined to the top two atomic layers. The first Pd layer grew on Fe pseudomorphically thus adopting the 4.3% larger in plane lattice constant of Fe. Afterwards, the Pd grew in an island like growth mode. A good coverage of Fe with Pd could be attested by the exponential decrease of the Fe LVV Augerpeak with increasing Pd thickness. The inelastic mean free path of the 700 eV electrons in Pd was determined to be 4.7 ML.

At $T = 300$ K the magnetic hyperfine field B_{Hf} near the Pd/Fe(100) interface is enhanced by approximately 12% in the second Fe monolayer and approaches the bulk value in a damped oscillating way. A superposition of an exponential short range term fading out with the distance from the interface and a RKKY like oscillating term could describe the experimental data very well. It is suggested that the exponential term is related to the Pd4d/Fe3d hybridization and the oscillating term to a spin polarization of the delocalized Fe conduction electrons. The temperature dependence of B_{Hf} proved that the usual Bloch spin wave law still held good for these thin film structures. The extrapolated saturation fields as a function of the interface distance also exhibited an oscillating behaviour. These data could be reproduced qualitatively and quantitatively by ab-initio bandstructure calculations. From the same temperature measurements the spin wave parameter b, which is linked with the interplane exchange interaction $J_\perp$ by $b \sim J_\perp^{-3/2}$, was deduced. Contrary to other systems it didn't display a mere exponential decrease with rising interface distance but in addition an oscillating character as well. This development could be described phenomenologically in the same way as mentioned above in the treatment of the hyperfine field.



Inhalt

1 Einleitung 3

2 Theoretische Grundlagen der verwendeten in-situ Meßmethoden 6

2.1 LEED (Low Energy Electron Diffraction) 6

2.1.1 Beugung an ideal periodischen Strukturen 7

2.1.2 Notation bei Überstrukturen 10

2.1.3 Abweichung von der ideal periodischen Anordnung 12

2.2 RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) 13

2.3 AES (Auger Electron Spectroscopy) 16

2.4 CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy) 18

2.4.1 Kernresonanzabsorption 18

2.4.2 Hyperfeinwechselwirkungen 21

2.4.2.1 Isomerieverschiebung 21

2.4.2.2 Quadrupolaufspaltung 23

2.4.2.3 Kern-Zeeman-Effekt 24

2.4.3 Meßtechnik 26

2.4.4 Tiefenselektive Messungen 29

3 UHV-Anlage 30

4 Probenpräparation und Strukturanalyse 38

4.1 Schichtaufbau 38

4.1.1 Bestimmung der Schichtdicken 40

4.1.1.1 Quarzeichung 40

4.2 Verbesserung der Substratqualität 42

4.3 Cr-Pufferschicht 47
4.3.1 Rekonstruktion 50
4.4 Fe-Wachstum 52
4.4.1 RHEED-Oszillationen 52
4.4.2 Beugungsbilder 55
4.5 Pd-Wachstum 56

5 Magnetische Eigenschaften **62**
5.1 Abstandsabhängige Hyperfeinwechselwirkungen 63
5.1.1 Oszillation des magnetischen Hyperfeinfeldes 69
5.2 Temperaturabhängige CEMS-Messungen 74
5.2.1 Sättigungsfelder 76
5.2.2 Spinwellenparameter 79
5.3 Kurzer Exkurs 81

6 Zusammenfassung **83**

A Literaturverzeichnis **86**

B Danksagung **93**

1 Einleitung

Die strukturellen, elektronischen und magnetischen Merkmale der Atome in Oberflächen- oder Grenzflächennähe unterscheiden sich aufgrund der gebrochenen Translationssymmetrie oft beträchtlich von denen im Volumen. Daher ist es nicht verwunderlich, daß in den letzten Jahren vermehrt Oberflächen- und Grenzflächensysteme mit verschiedenen Verfahren experimentell und theoretisch analysiert wurden. Besonders bemerkenswerte Ergebnisse lieferten Pd/Fe-Schichtstrukturen. Als Metall ist Palladium paramagnetisch mit einem großen Stoner-Verstärkungsfaktor von etwa 10. Ein Ferromagnetismus wie beim isoelektronischen Ni setzt noch nicht ein. In Kontakt mit Fe gebracht, konnte in einigen Fällen der ferromagnetische Zustand allerdings herbeigeführt und im Experiment nachgewiesen werden. Dabei wurden zumeist die veränderten Eigenschaften des Palladiums charakterisiert und das Eisen als mehr oder weniger „starr" angenommen. In der vorliegenden Arbeit wird demgegenüber gezeigt, daß auch drastische Modifizierungen der Eiseneigenschaften auftreten.

Heutzutage lassen die erheblichen Fortschritte in der UHV- und Schichtpräparationstechnik die Herstellung dünner und ultradünner epitaktischer Filme mit einer Dicke im Monolagenbereich, d.h. in einer Größenordnung von 10^{-10} m(!), zu. Mit den modernen Analysemethoden sind die Struktur und die Probenqualität feststellbar, wobei sich ganz besonders Elektronen als Werkzeug des „Dünnschichtphysikers" eignen. Nicht zu hoch energetische Elektronen sind oberflächensensitiv, können leicht fokussiert werden, sind gut nachweisbar, und es ist möglich, durch elektrostatische Ablenkeinheiten ihre Energie bzw. Winkelverteilung zu messen. Darüberhinaus besitzen sie die angenehme Eigenschaft, nach ihrer Analysetätigkeit aus dem Vakuumsystem zu verschwinden (im Gegensatz zu Ionen).
Mit der Beugung langsamer (LEED = Low Energy Electron Diffraction) und schneller (RHEED = Reflection High Energy Electron Diffraction) Elektronen wird die Periodizität der Oberfläche hervorragend ausgenutzt, und es werden u.a. Informationen über die langreichweitige kristallographische Ordnung bzw. die Oberflächen-Rauhigkeit gewonnen. Eine weitere Anwendung von Elektronen besteht in der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES). Diese erlaubt, Verunreinigungen –oder bei

Adsorbaten den Bedeckungsgrad– mit einer Empfindlichkeit von einer hundertstel Monolage zu detektieren.

Der magnetische Zustand der Proben wurde in dieser Arbeit durch die Konversions-Elektronen-Mößbauer-Spektroskopie (CEMS) ermittelt. CEMS stellt eine experimentelle Variante des konventionellen Mößbaereffektes dar und ist eine Resonanzspektroskopie, welche die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von Gammaquanten beinhaltet. Die selektive Resonanzabsorption von Radio- oder Fernsehwellen durch das Abstimmen eines geeigneten Empfängers ist eine alltägliche Gegebenheit. Auch bei Atomen ist ein Resonanzeffekt seit langem bekannt. Im Gegensatz dazu wurde diese Erscheinung bei Kernen, die ebenso ganz charakteristische Eigenfrequenzen aufweisen, erst durch Rudolf Mößbauer an Iridium entdeckt. Die besondere Bedeutung der Kernresonanzabsorption von γ-Quanten liegt darin, daß man geringste Variationen in den Kernenergieniveaus nachweisen und messen kann. Dadurch ist es möglich, selbst kleinste Wechselwirkungen zwischen Atomkernen und ihrer Umgebung in einem Festkörper zu erforschen.

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung und in-situ Charakterisierung epitaktischer Pd/Fe-Schichtstrukturen. Erfolgreich konnten MgO(100)-Substrate mit Cr-Pufferschicht eingesetzt werden, die gegenüber den herkömmlichen GaAs-Substraten mit Ag-Pufferschicht eine Reduzierung des Strahlungsuntergrundes in den CEMS-Messungen bewirkten. Sowohl strukturelle als auch magnetische Aspekte konnten in qualitativer und quantitativer Form angegeben werden. Dazu wurde eine extrem dünne Sondenschicht aus dem Mößbauer-aktiven Eisenisotop ^{57}Fe in unterschiedlichen Entfernungen zur Pd/Fe-Grenzfläche in die Proben eingebaut. Das ^{57}Fe wirkt wie ein Kontrastmittel in der medizinischen Röntgendiagnostik und läßt so abstandsabhängige Messungen mit Monolagenauflösung zu.

Die Arbeit ist in sechs Kapitel gegliedert. Nach der hier gegebenen Einleitung folgt im zweiten Kapitel eine komprimierte Darstellung fundamentaler Zusammenhänge der verwendeten Meßmethoden, ohne deren Kenntnis ein Verstehen des experimentellen Teils nicht möglich wäre. Im dritten Kapitel wird die neue UHV-Anlage mit den wesentlichen Komponenten vorgestellt. Kapitel 4 befaßt sich mit der Probenherstellung und der strukturellen Charakterisierung. Durch den Einsatz eines Rasterkraftmikroskops ex-situ und der kombinierten Anwendung der in-situ Analysemethoden konnte systematisch die Qualität der MgO(100)-Substrate mittels einer Sauerstoffbehandlung verbessert werden. Überdies wird in diesem Kapitel der für sehr gute Fe-Schichtstrukturen erforderliche Cr-Puffer sowie das Fe- und Pd-Wachstum mit den wesentlichen Parametern präsentiert. Die magnetischen Untersuchungen werden im fünften Kapitel aufgeführt und mit theoretischen Modellen

sowie ab-initio Bandstrukturrechnungen an dem gleichen System verglichen. Daran schließt sich Kapitel 6 mit der Zusammenfassung an, in der die relevanten Resultate noch einmal in einer knappen, übersichtlichen Form zu finden sind.

2 Theoretische Grundlagen der verwendeten in-situ Meßmethoden

2.1 LEED (Low Energy Electron Diffraction)

Als Folge eines Unfalles wiesen Davisson und Germer [1] in ihren Beugungsexperimenten an Nickel die Wellennatur von Elektronen nach, so wie es von de Broglie [2] für den kontinuierlichen Fluß von Teilchen mit der Masse m und Geschwindigkeit v postuliert worden war:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{2.1}$$

Hierbei steht λ für die Wellenlänge der Teilchen und h für das Plancksche Wirkungsquantum. Damit war die Grundlage gelegt für eine der am meisten verbreiteten Methoden zur Untersuchung der langreichweitigen Ordnung periodischer Oberflächenstrukturen: die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED). Den typischen Aufbau einer 3-Gitter-LEED-Optik zeigt die Abb. 2.1 [3].

Die in einer Elektronenkanone freigesetzten Elektronen werden durch ein Linsenpaket fokussiert und gelangen nach Passieren eines Driftrohres (feldfreies Metallröhrchen) mit der kinetischen Energie $E_0 = mv^2/2$ senkrecht auf die Probenoberfläche. Dort werden sie gestreut und auf einem Fluoreszenzschirm durch Nachbeschleunigen mit einer positiven Hochspannung sichtbar gemacht. Bevor die Elektronen jedoch auf den Leuchtschirm treffen, müssen sie drei konzentrische Gitter durchqueren. Das erste ist geerdet, so daß die gebeugten Elektronen im feldfreien Raum zwischen Probe und dem ersten Gitter nicht elektrostatisch abgelenkt werden. Durch das einstellbare Verzögerungspotential des zweiten Metallnetzes sollen die inelastisch gestreuten Elektronen abgefangen werden (treten bei den inelastischen Streuprozessen indes nur geringe Energieüberträge auf –z.B. bei Einphononenanregung im Bereich von meV–, so gelangen auch diese Elektronen zum Leuchtschirm und tragen zum diffusen „Untergrund“ bei). Das geerdete dritte Gitter sorgt schließlich dafür, daß der Einfluß der positiven Hochspannung des Fluoreszenzschirmes auf das zweite Netz (Feldinhomogenitäten) so gering wie möglich bleibt. Netze und Leuchtschirm besitzen

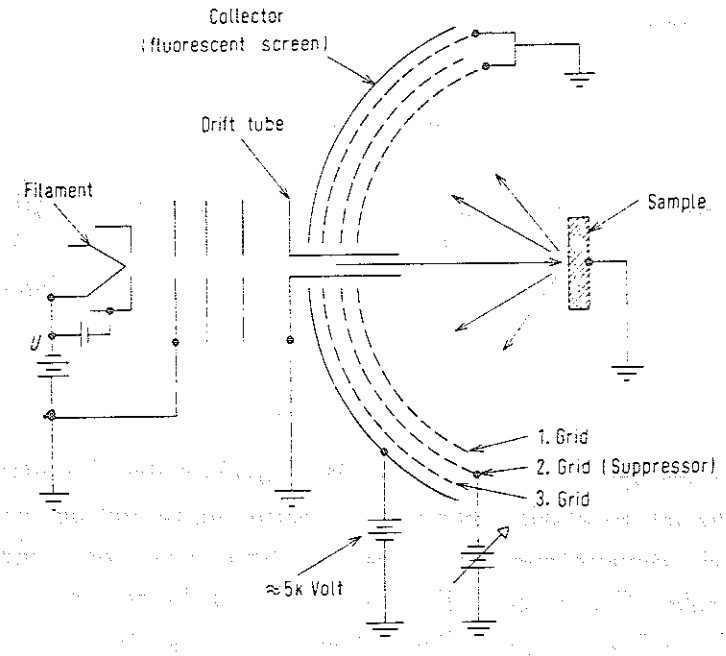


Abbildung 2.1: *Typischer Aufbau einer* 3*-Gitter-LEED-Optik (nach* [3]*).*

Kugelsymmetrie; daher erleiden die Elektronen keine Änderung in ihrer Flugrichtung durch die angelegten Potentiale. Das Beugungsbild kann bei transparentem Fluoreszenzschirm von der Elektronenkanonenseite her betrachtet werden und zeigt das **Abbild des reziproken Gitters** der Probe [3, 4, 5]. Um dieses Bild interpretieren zu können, sollen zunächst in groben Zügen die erwarteten Eigenschaften bei Vorhandensein ideal periodischer Strukturen skizziert werden.

2.1.1 Beugung an ideal periodischen Strukturen

Jeder Punkt in einem dreidimensionalen Gitter kann durch Linearkombination geeigneter Einheitsvektoren erreicht werden:

$$\vec{R} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 + r\vec{a}_3 \tag{2.2}$$

mit $\vec{R}$ Gittervektor; p, q, r ganze Zahlen. Zu diesem Gitter im Realraum (Ortsraum) kann ein reziprokes Gitter im reziproken Raum definiert werden [6]:

$$\vec{R}^* = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \tag{2.3}$$

mit h, k, l ganze Zahlen. Dabei genügen die Einheitsvektoren $\vec{a}_i^*$ den Bedingungen über das Kronecker-Symbol:

$$\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_k = 2\pi\delta_{ik} \quad . \tag{2.4}$$

Werden an periodischen Strukturen (Kristall) Wellen gebeugt, so gibt die kinematische (Einfachstreuung) elastische (Energieerhaltung) Streutheorie die Richtungen der Intensitätsmaxima bei konstruktiver Interferenz an. Diese werden durch die drei Laue-Gleichungen beschrieben, die mittels der Gl. 2.4 umgeschrieben werden können in

$$\Delta\vec{k} \equiv \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{R}^* \tag{2.5}$$

($\vec{k}$: Wellenvektor der gestreuten Welle, $\vec{k}_0$: Wellenvektor der eingestrahlten Welle). Eine anschauliche Interpretation dieser Streubedingung ist mit der Ewaldkugelkonstruktion möglich. Beugungsreflexe erscheinen dann, wenn die Kugel durch einen Punkt des reziproken Gitters geht. Das ist aber i.a. nicht der Fall, sondern nur bei geeigneter Wahl der Richtung und des Betrages der eingestrahlten monochromatischen ebenen Welle. Um Reflexe zu erhalten, kann der Kristall gedreht (Drehkristallverfahren) oder als Eingangsstrahlung ein Wellenlängenkontinuum (z.B. Röntgen-Bremsspektrum; Laueverfahren) verwendet werden.
Da niederenergetische Elektronen mit einer Energie von 30 – 300 eV nur einige zehntel nm in einen Festkörper eindringen [7, 8], liegt im idealisierten Fall eine Streuung an zweidimensionalen Gitterstrukturen (Netze) vor. Im Realraum ist die Aufhebung der Translationsinvarianz senkrecht zur Oberfläche gleichbedeutend mit einer unendlich großen Periodenlänge in dieser Richtung; im reziproken Raum kann daher der entsprechende Einheitsvektor verschwindend klein gewählt werden. Der reziproke Raum einer idealen (streng periodischen) Oberfläche sieht demnach wie in Abb. 2.2 skizziert aus. Die Gitterpunkte des reziproken Gitters verschmelzen somit zu sogenannten Stäben senkrecht zur Oberfläche. Die kinematische elastische Streutheorie liefert wiederum die Richtungen der Intensitätsmaxima, wobei nun wegen der starken Absorption der Elektronen im Festkörper die dritte Laue-Gleichung für die konstruktive Interferenz zwischen den Netzebenen parallel zur Oberfläche an Relevanz verloren hat. Die Ewaldkugelkonstruktion besagt jetzt, daß Reflexe genau dann beobachtet werden können, wenn die Kugel einen Stab schneidet (s. Abb. 2.3). Bei genügend großer Energie der einfallenden Wellen, d.h. hinreichend großer Ewaldkugel, wird diese Bedingung im Gegensatz zum dreidimensionalen Fall stets erfüllt sein. Weiterhin ist zu erkennen, daß bei kleineren Wellenlängen (größere Ewaldkugel) mehr Stäbe geschnitten werden, also mehr Reflexe auf dem Leuchtschirm erscheinen. Mit Erhöhung der Einfallsenergie der Elektronen bewegen sich die Reflexe auf den Spiegelreflexstrahl, den (00)-Spot, zu.

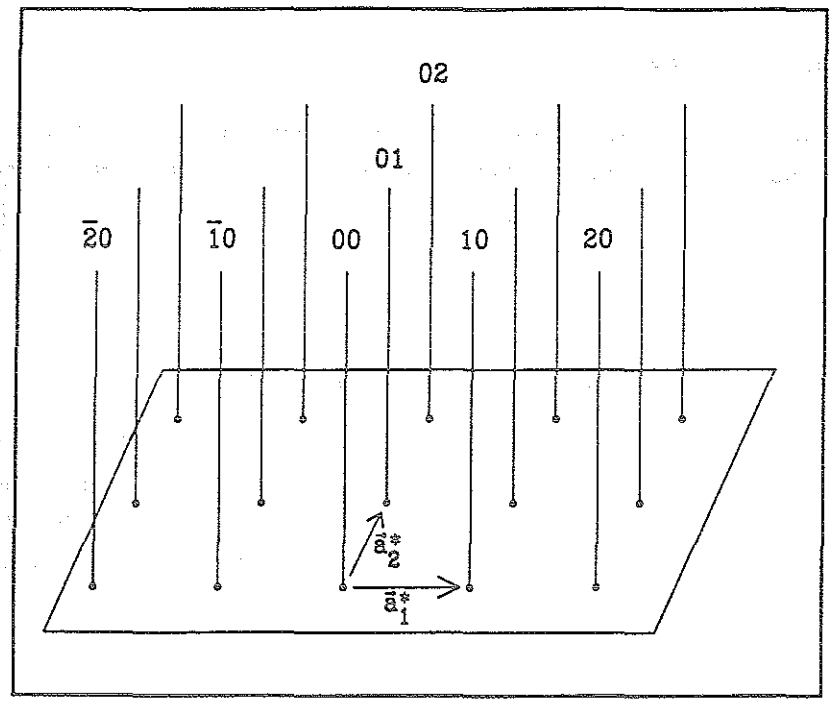


Abbildung 2.2: *Reziproker Raum einer idealen Oberfläche mit Indizierung einiger Gitterstäbe.*

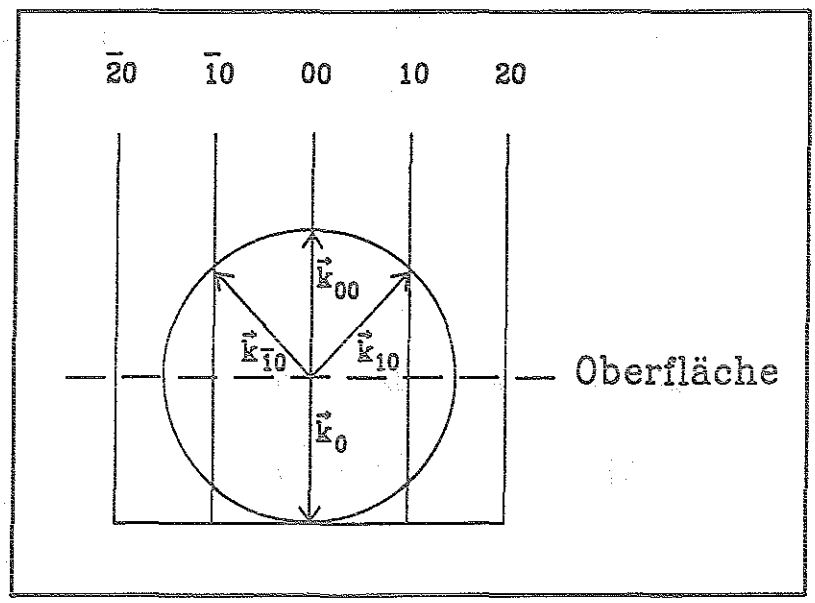


Abbildung 2.3: *Ewaldkugelkonstruktion (zweidimensionaler Schnitt) mit einer Reihe der in* Abb. 2.2 *gezeigten Stangen.* $\vec{k}_0$ *ist der Wellenvektor des einfallenden (direkten) Strahls,* $\vec{k}_{00}, \vec{k}_{10}, \vec{k}_{\bar{1}0}$ *die Wellenvektoren der gebeugten Strahlen.*

2.1.2 Notation bei Überstrukturen

Bei der idealen Oberflächenstruktur ist die Anordnung der Atome in der obersten Schicht durch die dreidimensionale Gitterstruktur des Substrates bestimmt. Die reale Oberfläche weicht davon häufig wegen Relaxationen, Spannungen, Adsorption von verdampften Materialien oder Restgasen ab [9, 10, 11, 12]; es können sich regelmäßige Überstrukturen bilden. Diese sind oft mit Hilfe einer von Wood eingeführten Notation [13] beschreibbar:

$$\boxed{\mathrm{c}(v \times w)\mathrm{R}\alpha \quad \text{oder} \quad \mathrm{p}(v \times w)\mathrm{R}\alpha}$$

mit den Einheitsvektoren $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ der Unterlage und $(\vec{b}_1, \vec{b}_2)$ des Adsorbates sowie den Skalierungsfaktoren $v = |\vec{b}_1|/|\vec{a}_1|$ und $w = |\vec{b}_2|/|\vec{a}_2|$. α bezeichnet hierbei den Winkel zwischen $\vec{b}_1$ und $\vec{a}_1$ bzw. $\vec{b}_2$ und $\vec{a}_2$. Die Abkürzung R steht für „rotiert", der Zusatz c für zentrierte Strukturen, p für primitiv (das „p"kann auch entfallen). Darüberhinaus wird an den Anfang das chemische Symbol des Substrates mit den Millerschen Indizes der Oberfläche gestellt. Ist die Oberflächenanordnung durch Fremdatome oder -moleküle vorgegeben, wird deren chemische Bezeichnung nachgestellt.

Zwei einfache Adsorbatüberstrukturen auf einer Unterlage sind in Abb. 2.4 wiedergegeben. Eine von diesen stellt wegen $|\vec{b}_1| = |\vec{a}_1|$ und $|\vec{b}_2| = |\vec{a}_2|$ offensichtlich eine $\mathrm{p}(1\times1)$-Konfiguration dar. Für die andere gilt: $|\vec{b}_1| = \sqrt{2}\,|\vec{a}_1|$, $|\vec{b}_2| = \sqrt{2}\,|\vec{a}_2|$. Zusätzlich ist die Adsorbateinheitsmasche um 45° gegenüber der Unterlageneinheitsmasche gedreht, so daß diese Struktur mit $\mathrm{p}(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45°$ beschrieben werden kann.

In den Situationen, wo die Notation nach Wood nicht anwendbar (z.B. falls $\angle(\vec{b}_1, \vec{a}_1) \neq \angle(\vec{b}_2, \vec{a}_2)$) bzw. unübersichtlich ist, kann die allgemeine Schreibweise in Matrizenform von Park und Madden [14] verwendet werden:

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \tag{2.6}$$

Eine analoge Schreibweise ist im reziproken Raum möglich:

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1^* \\ \vec{b}_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11}^* & S_{12}^* \\ S_{21}^* & S_{22}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1^* \\ \vec{a}_2^* \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

Dabei sind die Koeffizienten der beiden Matrizen (S_{ik}) und (S_{ik}^*) über die Determinante $\det(S_{ik}^*)$ miteinander verknüpft [3]:

$$S_{11} = \frac{S_{22}^*}{\det(S_{ik}^*)} \tag{2.8}$$

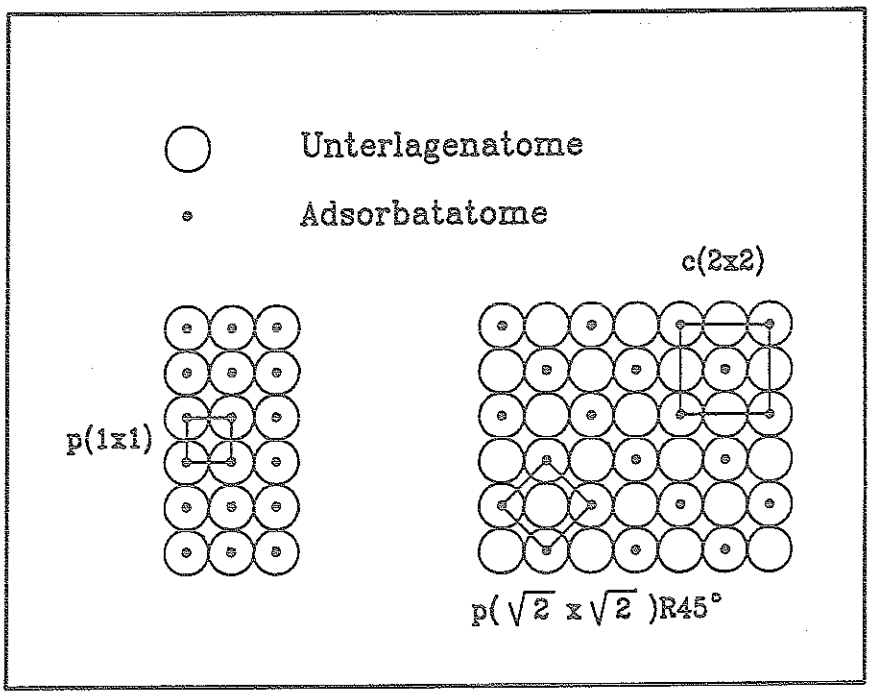


Abbildung 2.4: *Wood-Notation für zwei mögliche Anordnungen von Adsorbatatomen auf einer Unterlage. Die durchgezogenen Linien deuten die Adsorbateinheitsmaschen an, wobei im fcc(100)-, fcc(110)- und bcc(100)-Gitter die Bezeichnungen* $\mathrm{c}(2 \times 2)$ *und* $\mathrm{p}(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45°$ *gleichwertig sind.*

$$S_{12} = \frac{-S^*_{21}}{\det(S^*_{ik})} \tag{2.9}$$

$$S_{21} = \frac{-S^*_{12}}{\det(S^*_{ik})} \tag{2.10}$$

$$S_{22} = \frac{S^*_{11}}{\det(S^*_{ik})} \tag{2.11}$$

Da aus dem Beugungsbild das reziproke Gitter abgelesen und damit die Matrix (S^*_{ik}) bestimmt werden kann, ist über die letzten Gleichungen die Matrix (S_{ik}) erhältlich. Nach den Eigenschaften der Koeffizienten S_{ik} können alle periodischen Strukturen an der Oberfläche in drei Gruppen gegliedert werden [3, 4]:

1. die S_{ik} sind ganzzahlig. Die Einheitsvektoren der Oberfläche und der Unterlage sind in einfacher Weise miteinander korreliert. Alle Oberflächenmaschen sind

in der gleichen Art auf der Unterlage angeordnet (identische lokale Adsorptionsplätze, kommensurabele Strukturen). Die in der Abb. 2.4 aufgeführten Adsorbatstrukturen gehören wegen

$$\mathrm{p}(1\times 1) \leftrightarrow S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathrm{p}(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45° \leftrightarrow S = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

zu dieser Klasse.

2. die S_{ik} sind rational. Es sind nicht alle Positionen in der gleichen Art auf der Unterlage angeordnet, aber eine gemeinsame Periodizität zwischen Unterlage und Überstruktur existiert (inkommensurabele oder Koinzidenz-Strukturen).

3. die S_{ik} sind irrational. Hiermit werden inkohärente Strukturen charakterisiert. Die Anordnung der Oberflächenatome ist von der Anordnung der Atome der Unterlage unabhängig.

2.1.3 Abweichung von der ideal periodischen Anordnung

Der Durchmesser eines LEED-Reflexes ist umgekehrt proportional zur Anzahl der Streuzentren innerhalb eines periodischen Bereiches [3, 5]. Bei einer idealen Oberfläche erhält man im Beugungsbild sehr scharfe Spots, deren Breite auf dem Leuchtschirm nur von dem Auflösungsvermögen des verwendeten LEED-Instrumentes (Instrumentenfunktion) bestimmt wird. Sind die beobachteten Reflexe ausgedehnter, deutet dies auf das Vorhandensein fehlerlos periodisch strukturierter Gebiete hin, die kleiner als die Kohärenzlänge der Elektronen ($\sim$ 10 nm [3, 4]) sind. Ist die Oberfläche innerhalb der Kohärenzlänge regelmäßig gestuft, erscheint ein Reflex mit zunehmender Einfallsenergie der Elektronen abwechselnd als Einzel- oder Doppelreflex; bei einer unregelmäßigen Stufenfolge ändert sich das Aussehen eines Spots alternierend zwischen scharf und diffus [15].
Bei einer Mosaikstruktur ist die Unterlage mosaikartig aus vielen Gebieten (z.B. Größe im μm-Bereich) zusammengefügt, die gegeneinander um den Bruchteil eines Grades verkippt sind. Die Gebiete sind jedes für sich ideal. Mit wachsender Primärenergie der Elektronen verbreitert sich für solch ein Gefüge das Profil eines Spots stetig [4].
Eine besondere Art der Abweichung von der ideal periodischen Anordnung ist die minimale Auslenkung der Atome aus ihrer Ruhelage im Gitter aufgrund der Wärmebewegung. Mit steigender Temperatur T der Probe und steigender Einfallsenergie E_0 der Elektronen nimmt die Intensität eines Beugungsreflexes ab, während sich gleichzeitig der Untergrund bei unverändertem Spotprofil erhöht [4, 8]. Der wesentliche Term, der diesen Verlauf beschreibt, heißt „Debye-Waller-Faktor“:

$\exp(-(\Delta\vec{k})^2 < u^2_{\Delta k} >)$. Hierbei steht $< u^2_{\Delta k} >$ für den Mittelwert der Quadrate der Auslenkungen in Richtung des Streuvektors und wächst mit Erhöhung der Temperatur.

2.2 RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)

Eine weitere Möglichkeit, Oberflächenstrukturen zu analysieren, besteht in der Beugung schneller Elektronen (RHEED) mit Primärenergien zwischen 10 und 50 keV [4, 16]. Damit die Elektronen senkrecht nicht zu tief in die Probe eindringen und möglichst nur die oberflächennahen Atomlagen zum Beugungsbild beitragen, beträgt der Einstrahlwinkel zur Probenebene lediglich wenige Grad („streifender Einfall"). Aufgrund der hohen kinetischen Energie ist ein Nachbeschleunigen der elastisch gestreuten Elektronen nicht notwendig, um Reflexe auf einem Leuchtschirm zu erhalten. Ebenso wird meist auf Energiefilter vor dem Schirm verzichtet, wobei jedoch der Vergleich von gefilterten mit nicht gefilterten „rocking"-Kurven zeigt, daß bis zu 80 % der Gesamtintensität in den Untergrund wandern kann [17]. Das Beugungsbild kann wiederum mit Hilfe der Schnittpunkte der Ewaldkugel mit den Stangen des reziproken Gitters konstruiert werden, wie es in Abb. 2.5 für den Fall einer ideal ebenen Oberfläche angedeutet ist. Hierbei können nur diejenigen Reflexe beobachtet werden, die durch Schnittpunkte der Stäbe mit der oberen Halbkugel zustandekommen (oberhalb des sogenannten Horizontes, welcher durch die Probenebene festgelegt ist). Da der Radius der Ewaldkugel sehr groß ist (etwa um einen Faktor 50 größer als bei LEED) ist in Abb. 2.5 nur ein Teilstück abgebildet.

Der Wellenvektor $\vec{k}$ ist zwar in den LEED-Untersuchungen beträchtlich kleiner, der Streuvektor $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$ aufgrund der gewählten Streugeometrie für LEED und RHEED aber in vergleichbarer Größenordnung (ganzes Vielfaches des reziproken Gittervektors). Somit können prinzipiell aus dem Beugungsbild nach dem Vergleich mit dynamischen Streutheorien (d.h. Einbezug von Mehrfachstreuungen und Abnahme der Streuamplitude aufgrund von Absorption) für die LEED- und RHEED-Anordnung in etwa die gleichen Daten gewonnen werden; für die Charakterisierung der Rauhigkeit einer Oberfläche während des Bedampfens der Probe ist jedoch der streifende Einfall bei der RHEED-Geometrie vorteilhafter. Je nach Beschaffenheit der Oberfläche (ideal glatt, schwach gestuft, stark gestuft, Inseln) zeigt das Beugungsbild dabei deutlich unterscheidbare Muster [4, 19]. Bei einer idealen Oberfläche (s. Abb. 2.6a)) liegen die Reflexe auf Kreisbögen und sind punktförmig; durch die endliche Auflösung des verwendeten Instrumentes werden sie zu Kreisscheiben vergrößert [4]. Zusätzlich kann oft auch ein gewisser Anteil an Elektronen nachgewiesen werden, der die Probe nicht trifft, sondern an ihr vorbeifliegt („direk-

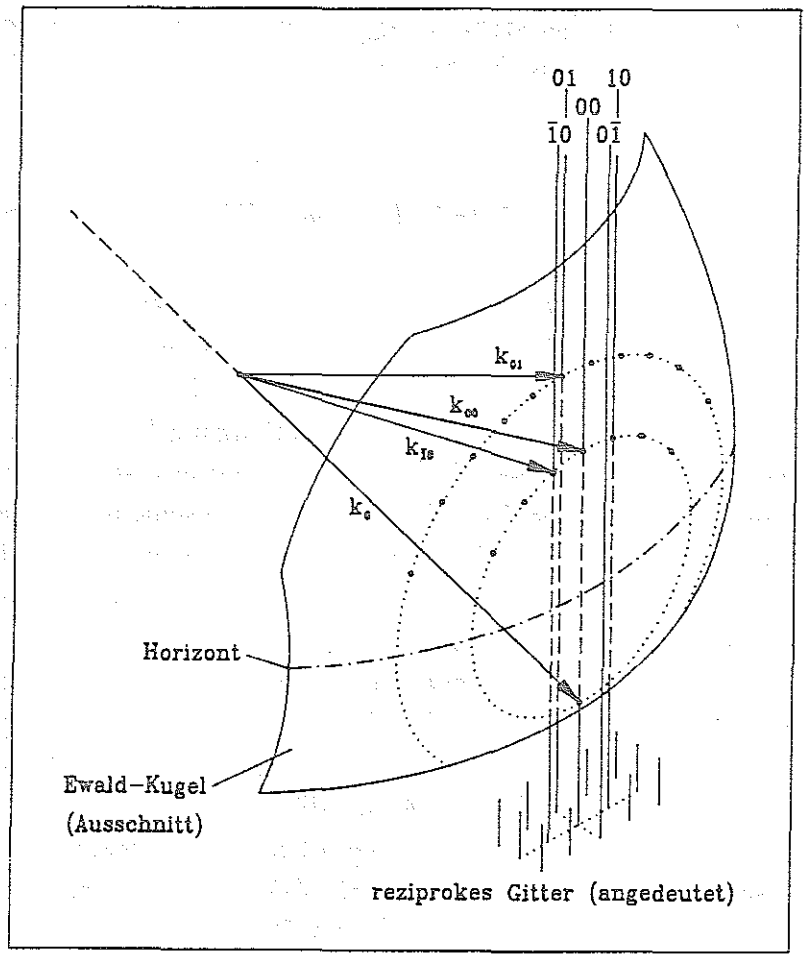


Abbildung 2.5: *Ewaldkugelkonstruktion bei streifendem Einfall (RHEED-Geometrie) für eine ideal ebene Oberfläche (entnommen aus* [18]*).*

ter Strahl").
Ist die Oberfläche schwach gestuft, so vergrößert sich der Durchmesser der reziproken Gitterstäbe ein wenig und verursacht eine längliche Ausdehnung der Reflexe (Abb. 2.6b)). Ein ähnliches Muster erhält man ebenfalls bei Vorliegen einer Mosaikstruktur, da sich dann die Richtungen der gestreuten Elektronen nur geringfügig voneinander unterscheiden. Wird die Oberfläche rauher, so verschwindet die kreisförmige Anordnung der runden oder ovalen Spots. Beispielsweise erscheinen bei mäßig ausgeprägter Stufung streifenartige Beugungsbilder (Abb. 2.6c)). Liegt hingegen eine starke Stufung vor, sind längliche Reflexe beobachtbar, die gitterartig verteilt sind (Abb. 2.6e)).
Inselartige Gefüge an der Oberfläche werden von den Elektronen durchquert und erzeugen Transmissionsmuster (Abb. 2.6d) - f)). Sind die Inseln etwa so breit wie

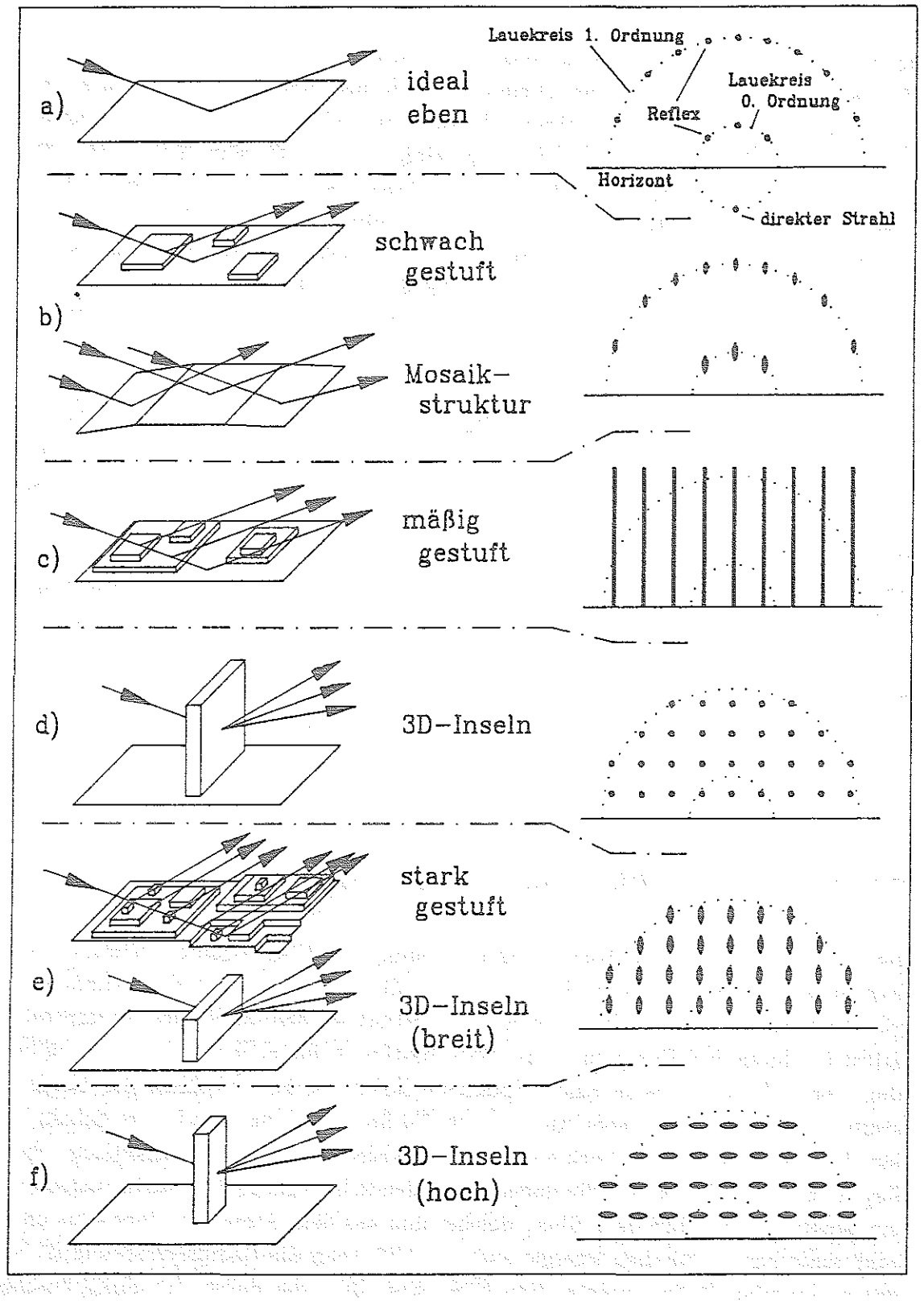


Abbildung 2.6: *Verschiedene Beispiele für Oberflächenstrukturen mit den korrespondierenden RHEED-Mustern (entnommen aus* [18]*).*

hoch, erhält man runde Spots, ansonsten treten ovale Reflexe auf (Abb. 2.6e,f)). Beispiele für die Fälle a), b) und d) sind in den Aufnahmen der Abb. 2.7 zu erkennen. Abb. 2.7a) zeigt ein reines MgO-Substrat, das nach einer speziellen (s. Kapitel 4.2 auf Seite 42) Sauerstoffbehandlung gereinigt wurde. Es sind fünf annähernd runde Spots zu erkennen, die auf einem Halbkreis liegen und eine beinahe ideale zweidimensionale Struktur widerspiegeln. Der direkte Strahl ist nicht zu sehen, da er von der benutzten Probenhalterung (Blende) abgeschirmt wird. Außer den Spots ist noch ein komplexes Muster von in der Intensität schwächeren Linien vorhanden. Diese sogenannten Kikuchi-Linien entstehen aufgrund einer inelastischen diffusen Streuung an der Oberfläche und einer anschließenden elastischen an tiefer in der Probe liegenden Atomlagen [20, 21, 22]. Das Vorhandensein klarer Kikuchi-Linien ist ein Hinweis auf eine gute Einkristallqualität der Probe; über die Qualität der Oberfläche geben sie jedoch wenig Auskunft. Sehr intensive Linien könnten allerdings auf eine rauhe Oberfläche zurückzuführen sein, die die inelastische Streuung begünstigt.
Eine schwach gestufte Oberfläche bzw. eine Schicht mit mosaikartiger Struktur ist in Abb. 2.7b) wiedergegeben, die nach Aufdampfen von 150 nm Ag auf ein mit 2 nm Fe-Keimschicht versehenes MgO-Substrat entstand. Die drei Spots befinden sich auf einem Halbkreis, sind aber länglich verbreitert. Darüberhinaus sind verschiedene, breite Kikuchi-Bänder vorhanden.
Ein auffälliges Inselwachstum von Cr auf MgO wird mit der Aufnahme in Abb. 2.7c) belegt. Die feststellbaren Reflexe sind gitterartig angeordnet und ebenfalls verbreitert.

2.3 AES (Auger Electron Spectroscopy)

Bei der AES wird die spektrale Energieverteilung von Elektronen ermittelt, die als Ergebnis einer Stoßanregung durch eingestrahlte Elektronen mit der Primärenergie von etwa 3 – 5 keV von einem Atom emittiert werden [3, 5]. Der Augerprozeß selbst ist durch drei Energieniveaus WXY bestimmt, die auch die Bezeichnung für die entsprechende Linie in einem Spektrum liefern (z. B. KLL-Linie des Kohlenstoffs). Zuerst wird in einem Atom durch die Stoßanregung eine innere Schale W ionisiert. Das entstandene Loch wird mit einem Elektron aus einer energetisch höher liegenden Schale X besetzt; die dabei freiwerdende Energie geht **strahlungslos** auf ein Elektron in der Schale Y über, welches nun aus dem Atom mit einer ganz charakteristischen kinetischen Energie austritt. Mißt man die Energieverteilung $N(E)$ dieser von einer Probe ausgesandten Elektronen bzw. das durch eine elektronische Modulationstechnik differenzierte Spektrum $\mathrm{d}N/\mathrm{d}E$, so können nach Vergleich mit

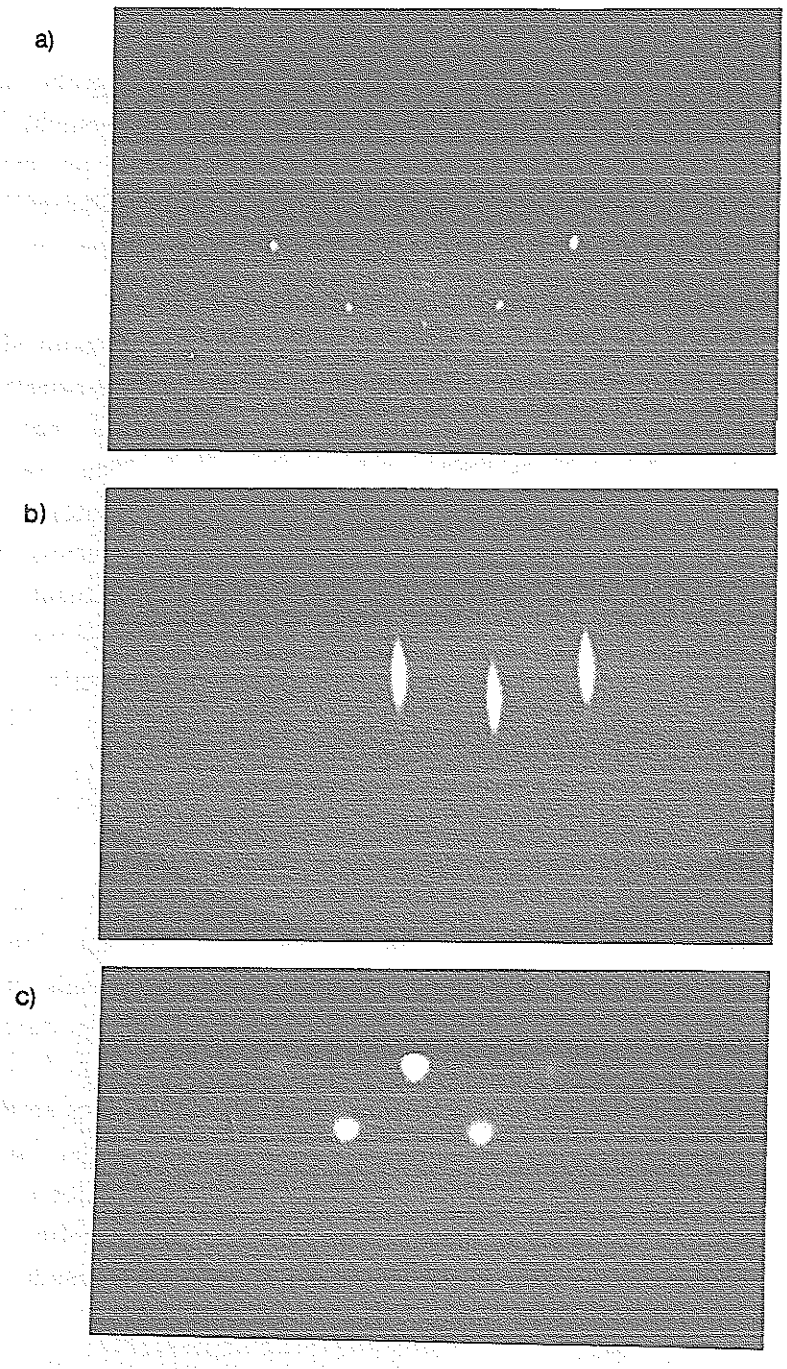


Abbildung 2.7: *Experimentelle RHEED-Muster,* $E_0 = 15$ keV.
a) in O_2 *gereinigtes* $MgO(100)$*-Substrat*
b) 150 *nm Ag/2 nm Fe/*$MgO(100)$
c) 0.6 *nm Cr/*$MgO(100)$

tabellierten Standardspektren [23] Elemente mit einer Kernladungszahl größer als zwei mit einer Nachweisempfindlichkeit von ca. 1/100 einer Monolagenschicht [8] detektiert werden. Quantitative Absolutbestimmungen (Anzahl Teilchen pro cm^2) sind jedoch aufgrund der zahlreichen für die Berechnung notwendigen Parameter [24] äußerst schwierig; einfacher in der Durchführung sind aber relative Messungen, die das Verhältnis zweier Konzentrationen zueinander angeben [3, 24].

Als wichtig für die Interpretation eines aufgenommenen Spektrums kann sich ebenfalls die Form, Breite und Abweichung bzgl. der Normallage auf der Energieskala von Linien herausstellen [24]. In einem Festkörper können neben diskreten Energieniveaus auch die Valenzbänder in den Augerprozeß eingreifen und durch Änderung der elektronischen Zustände eine Verbreiterung und Modifizierung der Linienform bewirken. Chemische Bindungen können wegen Ladungstransfers Energieniveaus und dadurch die Energie der Augerelektronen beeinflussen („chemical shift"). Zusätzlich bewirken Änderungen in den Verlustmechanismen (etwa aufgrund von Plasmonenanregungen) eine Änderung der Struktur auf der niederenergetischen Seite einer Augerlinie. Auffällig ist beispielsweise das unterschiedliche Aussehen von Kohlenstoffspektren, die an graphitischen bzw. carbidischen Schichten entstanden [25]. Der carbidische Kohlenstoff erzeugt typische Intensitätsoszillationen vor der KVV-Linie bei 272 eV, die beim graphitischen Kohlenstoff nicht auftreten.

Auch zur Charakterisierung der Wachstumsmode in Epitaxiestudien kann die AES eingesetzt werden. Z.B. deuten knickartige Änderungen der Auger-Linienintensität als Funktion der Schichtdicke auf die Vollendung jeweils einer Monolage hin. Wie allerdings Argile und Rhead [26] bei ihrer ausführlichen Zusammenstellung von 440 AES-Untersuchungen demonstrieren, sind Fehler und Zweifel in der Interpretation der Meßkurven nicht ungewöhnlich. Zum Teil liegt dies an dem nicht ausreichenden Auflösungsvermögen der benutzten Instrumente und der daraus resultierenden, selbst bei den tabellierten Standardspektren auftretenden, fehlerhaften quantitativen Bestimmung von Elementkonzentrationen [27]. Daher wurde in der eigenen Arbeit die AES hauptsächlich zur qualitativen Analyse angewendet.

2.4 CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy)

2.4.1 Kernresonanzabsorption

Wegen des Impulserhaltungssatzes wird bei der Emission eines γ-Quantes aus einem Kern im angeregten Zustand mit Energie E_0 ein bestimmter Anteil dieser Energie

dem freien Atom als Rückstoßenergie E_R übertragen:

$$E_R = \frac{\vec{p}_\gamma^{\,2}}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad << E_0 \tag{2.12}$$

Hierbei stehen M für die Masse des Atoms, $\vec{p}_\gamma$ und E_γ für den Impuls und die Energie des γ-Quants und c für die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Als Folge des hohen Rückstoßenergieverlustes kann vorerst das ausgesandte γ-Quant wegen $E_\gamma = E_0 - E_R < E_0$ nicht von einem anderen Kern derselben Art resonant absorbiert werden[1]. Durch die thermische Bewegung der ungebundenen Atome werden sowohl die Emissions- als auch die Absorptionslinie Doppler-verbreitert, so daß es bei der Überschneidung der beiden Linien zumindest eine bestimmte Wahrscheinlichkeit für die Absorption gibt. Daher sollte mit steigender Temperatur die Resonanzabsorption häufiger stattfinden. Bei in Kristallen gebundenen Kernen findet man jedoch experimentell genau das Gegenteil! Nach R. Mößbauer [28, 29] nimmt nun der Festkörper als Ganzes mit seiner gesamten Masse den Rückstoßimpuls auf. Da aber die dynamischen Bindungen in einem Festkörper sehr von dem Idealbild einer starren Bindung abweichen, ist die Eliminierung der Rückstoßenergie nur für einen gewissen Anteil der Strahlungsübergänge möglich, der mit Hilfe des Mößbauer-Lamb-Faktors (oft auch Debye-Waller-Faktor f genannt) beschrieben werden kann (s. [30] und Referenzen darin). Dabei wird berücksichtigt, daß bei der Wechselwirkung zwischen γ-Quant und Festkörpergitter Phononen erzeugt und vernichtet werden können. Der Bruchteil der rückstoßfrei emittierten (bzw. absorbierten) Quanten ergibt sich dann zu:

$$f(T) = \exp\left(-\vec{k}_\gamma^{\,2} < u^2 >\right) \quad < 1 \tag{2.13}$$

$\vec{k}_\gamma$ ist hierbei der Wellenvektor der γ-Strahlung, $< u^2 >$ die mittlere quadratische Schwingungsamplitude des Kernes in Richtung der Beobachtung des γ-Quants.

Der Nachweis der **rückstoßfreien** Emission mittels der Kernresonanzabsorption wird als **Mößbauereffekt** bezeichnet.

Die fundamentale Voraussetzung für ein Mößbauerisotop ist ein möglichst großer Faktor $f(T)$. Unter der Annahme eines bestimmten Gittermodelles (z.B. Einstein- oder Debye-Modell) läßt sich in Gl. 2.13 $< u^2 >$ und damit $f(T)$ berechnen. Dabei zeigt sich, daß die Temperatur T und die Energie E_γ nicht zu groß sein dürfen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit das Mößbauerisotop ^{57}Fe verwendet. Die außergewöhnliche Bedeutung des 14.4 keV Kern-Übergangs von ^{57}Fe liegt u.a. darin,

[1] Bei dem für den Mößbauereffekt relevanten γ-Energiebereich ist die Rückstoßenergie mehrere Zehnerpotenzen größer als die natürliche Linienbreite der γ-Strahlung. Zusätzlich erfährt auch der absorbierende Kern einen Rückstoßimpuls.

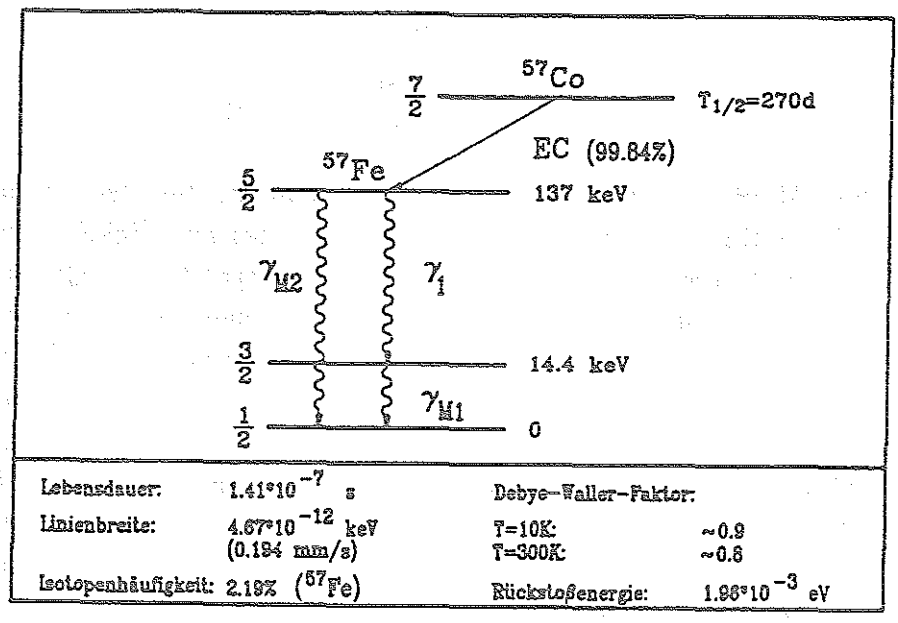


Abbildung 2.8: *Zerfallsschema von* ^{57}Co *mit den wesentlichen Daten nach* [31] *(EC = Electron Capture).*

daß bereits bei Raumtemperatur im allgemeinen 80 % der γ-Quanten rückstoßfrei emittiert und absorbiert werden können. Als Emissionsquelle dient ^{57}Co, welches nach Einfang eines Elektrons aus der K-Schale (Electron Capture) in das angeregte 137 keV-Niveau des ^{57}Fe übergeht (s. Abb. 2.8). Da die Halbwertszeit des ^{57}Co-Isotops 270 Tage beträgt, ändert sich die Impulsrate während der Meßzeit für ein Spektrum nur geringfügig. Die Kern-Übergänge $I = \frac{5}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ mit $E_0 = 137$ keV und $I = \frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ mit $E_0 = 14.4$ keV sind beide „Mößbauer-aktiv"; wegen der kleineren Rückstoßenergie und des größeren Debye-Waller-Faktors findet jedoch bevorzugt der zweite Übergang in Festkörperuntersuchungen Verwendung. Die mittlere Lebensdauer des 14.4 keV-Niveaus von $\tau = 1.41 \cdot 10^{-7}$ s liefert nach der Heisenbergschen Unschärferelation für die natürliche Linienbreite (im idealisierten Fall die volle Halbwertsbreite einer Lorentzkurve) [32, 33] den Wert $\Gamma = \hbar/\tau = 4.7 \cdot 10^{-9}$ eV. Als Maß für die Genauigkeit relativer Energiemessung kann die relative Energieunschärfe der γ-Quanten angesehen werden, die sich zu $\Delta E/E_\gamma = \Gamma/E_0 = 3.3 \cdot 10^{-13}$ ergibt!! Diese extreme Energieschärfe der Mößbauerlinie und die zugehörige Genauigkeit der Messung erlauben die experimentelle Bestimmung von Effekten –wie z.B. der Hyperfeinwechselwirkungen–, welche die Größenordnung der natürlichen Linienbreite aufweisen. Das besondere Merkmal der Mößbauerspektroskopie an Festkörpern besteht darin, daß sie nicht nur die Voraussetzungen schafft, γ-Linien mit der natürlichen Linienbreite herzustellen, sondern daß auch die Lage und die Form dieser Li-

nien mit Hilfe des Dopplereffektes (s. Abschnitt „Meßtechnik“ auf Seite 26) ohne zu großen Aufwand bestimmbar sind. Daher werden im nächsten Abschnitt kurz die wesentlichen Möglichkeiten dargestellt, die zu meßbaren Energieverschiebungen und -aufspaltungen der Kernenergieniveaus führen.

2.4.2 Hyperfeinwechselwirkungen

Da die Atomkerne in ihren unterschiedlichen Energiezuständen elektrische und magnetische Momente aufweisen, können durch den Einbau der Mößbaueratome in einen Festkörper die Kerne mit ihrer Umgebung durch die auftretenden elektrischen und magnetischen Felder wechselwirken. Für diese überaus kleinen Wechselwirkungen ist der Begriff Hyperfeinwechselwirkung gebräuchlich. Die in der Abb. 2.9 dargestellten Hyperfeinwechselwirkungen verursachen eine Verschiebung bzw. Aufspaltung der Kernenergieniveaus, und die erlaubten γ-Übergänge zwischen ihnen führen zu Emissions- und Absorptionslinien, die nur minimal voneinander getrennt sind. Dabei lassen sich die Energieverschiebungen und -aufspaltungen immer als Produkt aus einer Festkörpergröße mit einer Kerngröße beschreiben [29]:

- **Isomerieverschiebung**: Dichte der Elektronen am Kernort × Änderung des mittleren quadratischen Kernradius' im angeregten bzw. Grund-Zustand
- **Quadrupolaufspaltung**: am Kern wirksamer elektr. Feldgradient × Quadrupolmoment des Kernes
- **Kern-Zeeman-Effekt**: am Kern angreifendes Magnetfeld × magnet. Moment des Kernes

Auf diese Wechselwirkungen wird im folgenden weiter eingegangen.

2.4.2.1 Isomerieverschiebung

Die Isomerieverschiebung (auch elektrische Monopolwechselwirkung, chemische Verschiebung oder „chemical shift“ genannt) entsteht als Folge der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der Elektronenladungsdichte ϱ am Kernort und dem Kernpotential φ innerhalb des Kernvolumens. Da der ^{57}Fe-Kern im Grundzustand (g) über einen größeren mittleren Radius als im angeregten Zustand (a) verfügt, d.h. $< r_g > > < r_a >$, weisen beide Zustände ein anderes Potential φ des Kernes mit der Ladung Ze vor. Beim γ-Übergang von (a) nach (g) erhält man daher einen zusätzlichen Beitrag zur Quantenenergie mit der Größe [34, 35]

$$E \sim |\psi(0)|^2 (< r_a^2 > - < r_g^2 >) \quad , \tag{2.14}$$

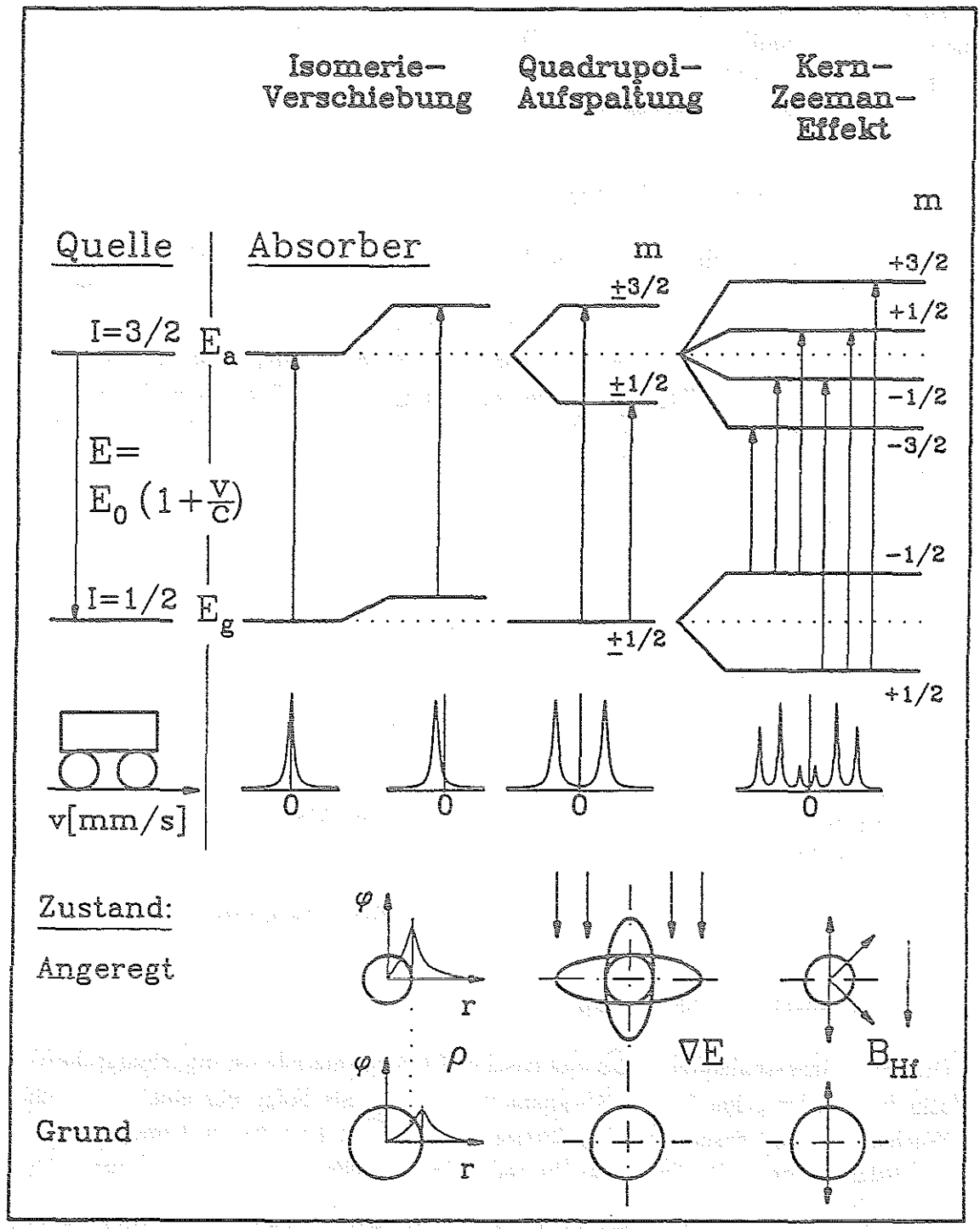


Abbildung 2.9: *Aufspaltungsskizze des Grund- und angeregten* 14.4 keV*-Zustands von* ^{57}Fe. *Schematisch dargestellt sind auch die Ursachen (Hyperfeinwechselwirkungen) und die entsprechenden CEMS-Spektren (Bildidee nach* [30]*).*

wobei $|\psi(0)|^2$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Kernort bedeutet. Da die Wellenfunktionen für die nicht s-Elektronen ($l \neq 0$) am Kernort $r \rightarrow 0$ abgesehen von kleineren relativistischen Korrekturen wie r^l verschwinden [35], tragen hauptsächlich die s-Elektronen zu $|\psi(0)|^2$ bei. Durch die Abschirmungseigenschaften auf die äußeren s-Elektronen können aber auch die p-, d- und f-Zustände indirekt zur Isomerieverschiebung beisteuern. Wenn sich die Quelle Q und der Absorber A in einer unterschiedlichen chemischen Umgebung befinden, ergibt sich für die Energieverschiebung relativ zwischen Q und A ein Beitrag (Abb. 2.9):

$$IS \sim \left(|\psi(0)|_Q^2 - |\psi(0)|_A^2\right) (< r_a^2 > - < r_g^2 >). \tag{2.15}$$

Damit sind die gemessenen Isomerieverschiebungen proportional zur Differenz der am Kernort von Quelle und Absorber vorliegenden Elektronendichten und ergeben somit insbesondere Informationen über die chemische Bindungsstruktur, z.B. über Ladungstransfer oder über die Wertigkeit des Mößbaueratoms. Da es sich um Relativmessungen handelt, müssen stets die Quellendaten angegeben werden[2].

2.4.2.2 Quadrupolaufspaltung

Eine elektrische Quadrupolaufspaltung ist beobachtbar, wenn der Mößbauerkern ein Quadrupolmoment eQ besitzt –d.h. wenn die Ladungsverteilung wie im angeregten Zustand des ^{57}Fe-Kernes nicht kugelsymmetrisch ist– und wenn ein inhomogenes elektrisches Feld am Kernort vorliegt. Sie wird daher durch die lokale Symmetrie des Kristalls um das Mößbaueratom bzw. durch die Anordnung seiner Valenzelektronen beeinflußt. Der quantenmechanische Ausdruck, der die Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment und dem auf Hauptachse transformierten Feldgradiententensor mit den Komponenten

$$V_{x_i x_i} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \quad , \quad i = 1, 2, 3 \tag{2.16}$$

beschreibt, liefert mit dem Asymmetrieparameter

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \tag{2.17}$$

für die Wechselwirkungsenergie den Wert [34, 36]:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1)\right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad . \tag{2.18}$$

[2]In dieser Arbeit wurde eine ^{57}Co-Quelle, eingebettet in eine Rh-Matrix, benutzt.

Hierbei wird konventionsgemäß $|V_{zz}| > |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ gesetzt. Aus Gl. 2.18 ist ersichtlich, daß für den Grundzustand des ^{57}Fe-Kernes die m-Entartung nicht aufgehoben wird, teilweise aber für den angeregten Zustand (die $\pm m$-Unterzustände bleiben entartet). Daher spaltet die Mößbauerlinie beim Auftreten eines elektrischen Feldgradienten (EFG) in zwei Linien auf (Abb. 2.9).

2.4.2.3 Kern-Zeeman-Effekt

Ein Kern mit Spin $I > 0$ besitzt ein magnetisches Dipolmoment $\vec{\mu}_I$, das mit einem am Kern angreifenden Magnetfeld $\vec{B}$ wechselwirken kann. Diese Wechselwirkung wird durch den Hamiltonoperator $H = -\vec{\mu}_I \vec{B} = -g_K \mu_K \vec{I} \vec{B}$ beschrieben (μ_K : Bohr'sches Kernmagneton, g_K : Kern-g-Faktor). Die Energie-Eigenwerte E ergeben sich in der ersten Ordnung Störungsrechnung zu [32, 34, 35]:

$$E = -\mu_I B \frac{m_I}{I} = -g_K \mu_K B m_I \quad , \tag{2.19}$$

wobei die magnetische Quantenzahl m_I die Komponente des Kernspins in Richtung des Magnetfeldes bezeichnet und die $2I+1$ unterschiedlichen Werte $I, I-1, \cdots, -I$ annehmen kann. Ein Zustand mit Spin I spaltet deswegen in $2I+1$ äquidistante Energieniveaus auf. Beim ^{57}Fe sind wegen $\mu_g = 0.090\mu_K$, $\mu_a = -0.153\mu_K$, $I_a = 3/2$ und $I_g = 1/2$ [35] sowohl der angeregte Zustand a als auch der Grundzustand g bei $B \neq 0$ aufgespalten (s. Abb. 2.9), so daß bei den γ-Übergängen zwischen den Unterzuständen von g und a die Beiträge der Wechselwirkungsenergien

$$E_{Hf} = -B \left(\frac{\mu_a m_a}{I_a} - \frac{\mu_g m_g}{I_g} \right) \tag{2.20}$$

auftreten. Da es sich um magnetische Dipolstrahlung (M1) handelt [32, 35], führen die Auswahlregeln $|\Delta I| = 1$, $\Delta m_I = 0, \pm 1$ zu sechs Linien im Spektrum (s. Abb. 2.9). Somit kann aus dem Wert der Hyperfeinaufspaltung der Betrag des Magnetfeldes am Kernort ermittelt werden.

Die Intensität der einzelnen Linien kann mit Hilfe der Übergangswahrscheinlichkeiten und infolgedessen mit dem Quadrat von Clebsch-Gordan-Koeffizienten berechnet werden. Abhängig vom Winkel θ zwischen Einfallsrichtung der γ-Strahlung und Richtung des Magnetfeldes am Kernort ergibt sich [32]:

Übergang	Δm	θ-Abhängigkeit
$\pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{1}{2}$	± 1	$\frac{3}{4}(1+\cos^2\theta)$
$\pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{1}{2}$	0	$\sin^2\theta$
$\mp\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{1}{2}$	∓ 1	$\frac{1}{4}(1+\cos^2\theta)$

Für $\theta = 90°$ erhält man beispielsweise die relativen Linienintensitäten $3:4:1:1:4:3$, für $\theta = 0°$ die Verhältnisse $3:0:1:1:0:3$ und für statistisch verteilte θ $3:2:1:1:2:3$.

Das magnetische Hyperfeinfeld am Kernort des ^{57}Fe ist antiparallel zum magnetischen Moment des Eisenatoms ausgerichtet [35, 37] und besitzt deshalb ein negatives Vorzeichen. Mehrere Anteile können zum Feld beitragen [30, 34, 35, 38]:

$$B_{Hf} = B_{cp} + B_{ce} + B_{trans} + B_{dip} + B_D + B_{ext} \quad . \tag{2.21}$$

B_{ext} kennzeichnet ein äußeres Magnetfeld, das allerdings in der vorliegenden Arbeit nicht angelegt wurde. B_D beinhaltet das Entmagnetisierungsfeld, welches abhängig von der Probenform ist und das Lorentzfeld. Die Dipolbeiträge B_{dip} resultieren aus der Wechselwirkung des magnetischen Momentes des Kernes mit den magnetischen Momenten, die durch Bahndrehimpulse oder Spins der Elektronen hervorgerufen werden. In kubischen Kristallen treten aufgrund der Symmetrie die Bahndrehimpulsanteile nicht auf, wohl aber an Grenzflächen wegen der teilweisen Aufhebung der Symmetrie. Die Nachbarschaft eines Fe-Atoms übt über das transferierte Feld B_{trans} einen Einfluß auf das Hyperfeinfeld am Kernort aus. Dabei spielt sowohl der direkte Überlapp von Wellenfunktionen als auch die Beteiligung der Leitungselektronen eine Rolle.

Die maßgebenden Beiträge zum Magnetfeld stammen indes von den Anteilen B_{ce} (conduction electrons) und B_{cp} (core polarisation), die durch eine direkte Kopplung zwischen dem Atomkern und den s-Elektronen (sogenannte Fermi-Kontakt-Wechselwirkung) hervorgerufen werden. Bei dieser Kopplung taucht für die Wechselwirkung zwischen einem Dirac-Elektron und dem Kernmoment ein Term proportional zu $\vec{\mu}_I \cdot \delta(\vec{r}) \cdot \vec{S}$ auf, der für s-Elektronen wegen ihrer endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern nicht verschwindet ($\vec{r}, \vec{S}$: Ort und Spin des Elektrons, δ : Dirac-Funktion). In voll gefüllten s-Schalen diamagnetischer Atome sind jeweils die Spins der beiden s-Elektronen antiparallel gegeneinander ausgerichtet, so daß die Elektronendichten für Aufwärts- und Abwärtsspin gleich groß sind und kein Fermi-Kontakt-Feld [39]

$$B_{FK} \sim \sum \left(|\psi_\uparrow(0)|^2 - |\psi_\downarrow(0)|^2 \right) \tag{2.22}$$

vorhanden ist. Beim Eisen sind aber die $3d$-Elektronen polarisiert, die ihrerseits die Ausrichtung der s-Elektronen in den verschiedenen Schalen beeinflussen können. Als Atom besitzt das Eisen einige abgeschlossene Schalen, eine zum Teil gefüllte magnetische $3d$-Schale und die $4s$-Elektronen. Im metallischen Zustand formen die nicht lokalisierten $4s$-Elektronen das Leitungsband und werden durch

Austauschwechselwirkung[3] mit den lokalisierten $3d$-Elektronen polarisiert. Hierdurch entsteht ein Fermi-Kontakt-Feld B_{ce} am Eisenkern.

Auch zwischen den abgeschlossenen inneren s-Schalen und den Elektronen der $3d$-Schale findet eine spinabhängige Wechselwirkung statt. Die Austauschwechselwirkung verändert den Radialanteil dieser s-Schalen mit der Konsequenz, daß die negative Spindichte am Kern erhöht und ein entsprechendes negatives Fermi-Kontakt-Feld B_{cp} erzeugt wird.

2.4.3 Meßtechnik

Die bei den Hyperfeinwechselwirkungen auftretenden Verschiebungen in den Kern-Energieniveaus können die Resonanzabsorption verhindern. Um die radioaktive Quelle und den Absorber (zu untersuchende Probe) wieder in Resonanz zu bringen, kann die Quelle relativ zum Absorber mechanisch mit einer Geschwindigkeit v von wenigen mm/s bewegt werden. Dadurch erhalten die emittierten γ-Quanten aufgrund des linearen Dopplereffektes die Zusatzenergie

$$\Delta E = E_\gamma \cdot \frac{v}{c} \quad . \tag{2.23}$$

Speziell beim 14.4 keV-Übergang des ^{57}Fe entspricht einer Geschwindigkeit von 1mm/s die Energie $\Delta E = 4.8 \cdot 10^{-8}$ eV.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Quellenbewegung mit Hilfe eines elektromagnetischen Antriebs durchgeführt, der nach dem Lautsprecherprinzip arbeitet und von einem Sinusgenerator angesteuert wird (s. Abb. 2.10 nach [40]). Ein mit dem Antrieb synchronisierter Vielkanalanalysator addiert die von einem Diskriminator eintreffenden Impulse bei den korrespondierenden Quellengeschwindigkeiten auf und speichert die erfaßten Intensitätsdaten in Abhängigkeit von der Quellengeschwindigkeit (Mößbauerspektrum). Als Konvention hat sich eingebürgert, ein Spektrum nicht als Funktion der Dopplerenergie ΔE, sondern als Funktion der relativen Geschwindigkeit v darzustellen. Dabei wird üblicherweise die Geschwindigkeit als positiv angenommen, wenn sich Quelle und Absorber nähern und als negativ, wenn sie sich voneinander entfernen.

Standard-Mößbauerexperimente werden in der Transmissionsgeometrie angeordnet (s. Abb. 2.11 nach [40]), bei der die Abnahme der γ-Intensität nach dem Absorber mit einem Detektor registriert wird. Bei der CEMS-Technik wird indessen in Streugeometrie gemessen und der Umstand ausgenutzt, daß die nach der Absorption angeregten Atomkerne des Absorbers nicht nur durch Re-Emission eines γ-Quants in

[3] Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen, wobei das Pauliprinzip berücksichtigt wird

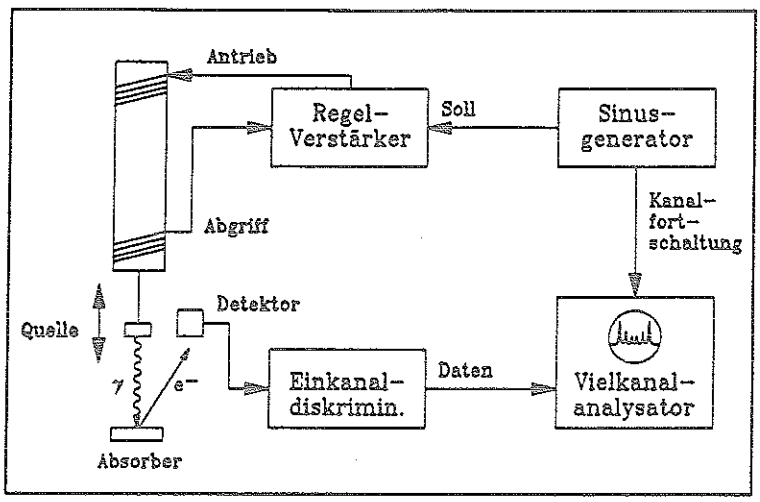


Abbildung 2.10: *Blockschaltbild der Mößbauer-Apparatur.*

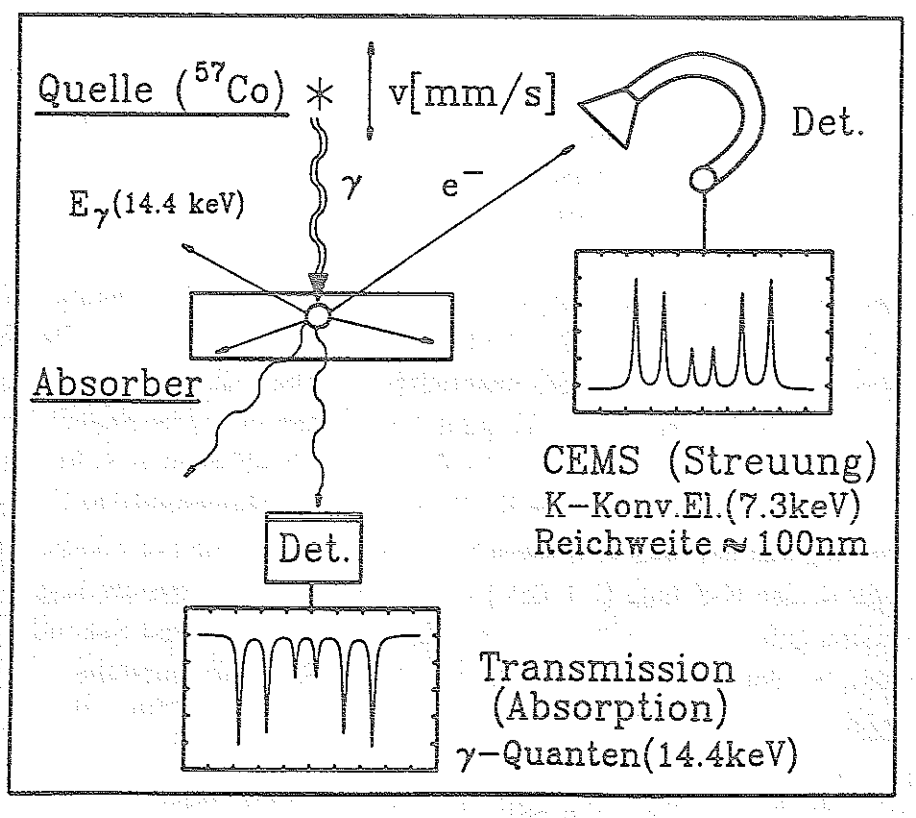


Abbildung 2.11: *Mögliche Meßanordnungen von Mößbauerexperimenten: Transmissions- (Standard) bzw. Streugeometrie (CEMS). Ebenfalls sind die entsprechenden magnetisch aufgespaltenen Spektren von α-Fe abgebildet.*

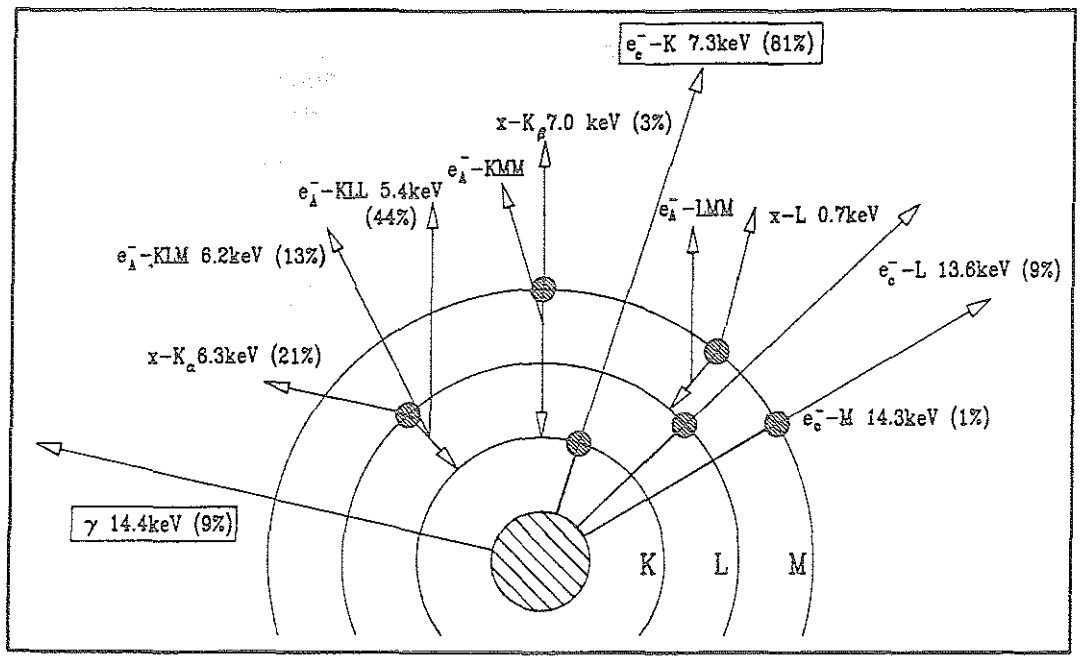


Abbildung 2.12: *Zerfallskanäle des angeregten* 14.4 keV*-Zustands von* ^{57}Fe *mit der Emission eines Photons oder eines K-Konversionselektrons. Nach der Emission des Elektrons werden Folgeprozesse ausgelöst, bei denen eine Fülle von Röntgenquanten und Augerelektronen entsteht (nach* [41]*).*

den Grundzustand gelangen können, sondern auch durch die Übertragung (Konversion) ihrer Anregungsenergie auf ein Elektron der eigenen Elektronenhülle. Wie aus dem komplexen Emissionsschema des angeregten 14.4 keV-Zustands des ^{57}Fe-Kerns in Abb. 2.12 hervorgeht, tritt dieser Vorgang beim Eisen in der kernnahen K-Schale neunmal häufiger als die γ-Emission auf (Konversionskoeffizient $\alpha = 9$). Dabei erhalten diese K-Konversionselektronen bei ihrer Emission eine kinetische Energie von 7.3 keV, die sich aus der Differenz zwischen Anregungsenergie (14.4 keV) und Bindungsenergie in der K-Schale (7.1 keV) ergibt. Überdies werden als Folge des bei der Konversion gebildeten Loches in der K-Schale eine Reihe von Sekundärprozessen ausgelöst, bei denen Röntgenquanten und Augerelektronen entstehen. Auch sehr niederenergetische Elektronen mit $E \leq 15$ eV werden emittiert [42, 43].

Ob in einem Experiment die Standard-Transmissionstechnik oder die CEMS-Technik vorteilhafter ist, kann mit Hilfe des relativen Meßeffektes

$$\eta = \frac{N(0) - N(\infty)}{N(\infty)} \tag{2.24}$$

abgeschätzt werden [44]. Hierbei bedeuten $N(0)$ und $N(\infty)$ die Intensitäten

im Mößbauerspektrum bei Resonanz ($v = 0$) bzw. weit außerhalb der Resonanz ($v \to \infty$). Für dünne Absorber und stets bei CEMS ist die effektive Absorberdicke $d = \sigma_0 \cdot f_A \cdot n_A << 1$ (σ_0: Absorptionsquerschnitt für den Mößbaueneffekt, f_A: Debye-Waller-Faktor des Absorbers, n_A: Anzahl der Mößbaueratome pro cm^2 im Absorber). In diesem Fall ergibt sich für das Verhältnis der Meßeffekte bei CEMS- und Transmissionsgeometrie [44]:

$$\frac{\eta_{CEMS}}{\eta_{Trans}} = \frac{1}{\sigma_{Ph}} \cdot \frac{\alpha}{\alpha + 1} \cdot \frac{1}{n_A} \quad . \tag{2.25}$$

Daher ist CEMS günstiger bei kleinem Wirkungsquerschnitt σ_{Ph} für den Photoeffekt, bei großem Konversionskoeffizienten α und bei kleiner Flächendichte der Mößbaueratome (z.B. bei dünnen Schichten im Monolagenbereich). Würde man in der Situation $\eta_{CEMS} >> \eta_{Trans}$ in Transmission messen, erhielte man am Detektor lediglich die sehr hohe Zählrate der γ-Primärstrahlung, der ein winziges Absorptionssignal überlagert wäre.

2.4.4 Tiefenselektive Messungen

Die Konversionselektronen verlieren auf dem Weg von ihrem Entstehungsort zur Probenoberfläche durch inelastische Streuprozesse Energie. Deswegen beträgt die Austrittstiefe und der nutzbare Bereich in der Nähe der Oberfläche für CEMS-Experimente mit ^{57}Fe etwa 100 nm. Werden die Konversionselektronen nach dem Probenaustritt energieselektiert (DCEMS = Depth selective CEMS), so ist ihre Endenergie ein Maß für ihre Erzeugungstiefe. Mit einem CMA (Zylinder-Spiegel-Analysator) sind solche Messungen mit einem guten Signal-/Rausch-Verhältnis, aber kleiner Zählrate durchgeführt worden [45]. Allerdings liegt die erreichbare Tiefenauflösung für derartige Messungen nur bei etwa 10 nm und nach Vergleich mit Monte Carlo Simulationen bestenfalls bei 5 nm [46, 47].

Für die Untersuchung von Schichtstrukturen an Grenzflächen ist jedoch eine Monolagen-Auflösung, d.h. mehr als eine Größenordnung besser, notwendig. Dies kann durch das Einbringen einer extrem dünnen ^{57}Fe-Sondenlage von typischerweise $1 - 3$ ML (Monolagen!) an wohldefinierten Stellen während der Probenpräparation erzielt werden [40]. Die übrigen Eisenschichten bestehen aus dem nicht Mößbauerresonanten Isotop ^{56}Fe. Mißt man jetzt die K-Konversionselektronen samt aller Folgeelektronen unabhängig von ihrer Energie (ICEMS = integral CEMS), so erhält das Mößbauerspektrum die Resonanzdaten nur von den genau positionierten ^{57}Fe-Kernen und gibt damit Auskunft über magnetische und elektrische Felder an diesen Stellen.

3 UHV-Anlage

Eines der Ziele dieser Arbeit war die Präparation von dünnen magnetischen Schichtstrukturen sehr guter epitaktischer Qualität. Um Korrosionseffekte an den empfindlichen Filmen zu verhindern, müssen die Probenherstellung und die Messungen unter UHV-Bedingungen in-situ durchgeführt werden. Diese Voraussetzungen schaffte eine von Herrn Dr. Sauer konzipierte neue MBE-/CEMS-Apparatur (MBE = Molecular Beam Epitaxy). Sie besteht aus vier UHV-Kammern (Schleuse, Transport-, Präparations-, CEMS-Kammer), die durch Ventile voneinander trennbar sind. Jede kann für sich allein evakuiert werden. Dazu dienen verschiedene Pumpvorrichtungen wie Drehschieber-, Turbomolekular-, Titansublimations-, Ionengetter-Pumpen und Kühlfallen, die nach den jeweiligen Erfordernissen eingesetzt werden. Beispielsweise wird bei häufigem Belüften (Schleuse) die Kombination aus Turbomolekular- und Drehschieber-Pumpe benutzt, bei geringem Gasanfall und zur Verhinderung von Pumpenschwingungen eine Ionengetter-Pumpe (CEMS-Kammer). Zusätzlich sind die Kammern mit diversen Sichtfenstern, Anflanschmöglichkeiten, Ionisationsröhren zum Messen des Drucks sowie Mechanismen für den Probentransport (z.B. UHV-Greiferpinzetten) ausgestattet und können separat ausgeheizt werden. Der Basisdruck beträgt nach 48 stündigem Ausheizen in der Präparations-Kammer 5×10^{-11} mbar und in der CEMS-Kammer 8×10^{-10} mbar.

Vor der Inbetriebnahme der neuen Anlage mußten jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit zuerst die zahlreich auftretenden „Kinderkrankheiten“ beseitigt und weitere Analysegeräte installiert, kalibriert und/oder ausgetestet werden. Eine schematische Darstellung mit den wichtigsten Einheiten der funktionsfähigen Anlage zeigt die Abb. 3.1.

Bis zu vier Substrate mit den Abmessungen 10×10 mm können gleichzeitig mit einer Blende auf einem ca. 30×30 mm großen V2A-Tablett fixiert und in der Schleuse auf einen Probenhalter gelegt werden. Nach dem Evakuieren der Schleuse ist es möglich, das Tablett mit Hilfe einer Transferstange in die Transport-Kammer zu schieben. Dort wird es mittels einer Greiferpinzette auf einen rollengelagerten Transportschlitten plaziert. Ein dünner Seilzug aus Stahl sorgt in Kombination mit Zahnrädern, einer Zahnstange und einem Drehknopf für den manuellen Wei-

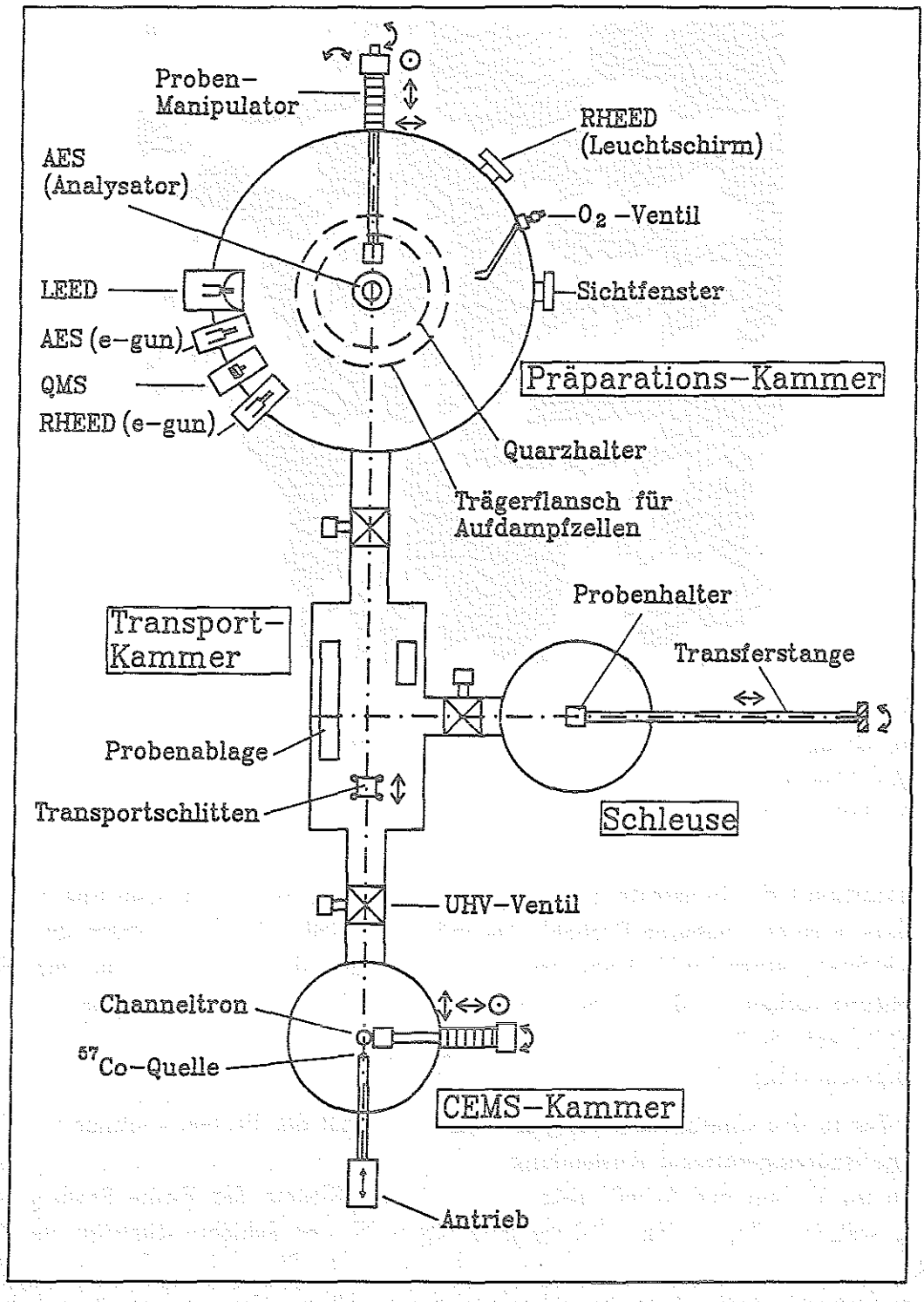


Abbildung 3.1: *Schematische Aufsicht der neuen, kombinierten MBE-/Mößbauer-Anlage mit den wesentlichen Komponenten (nicht maßstäblich).*

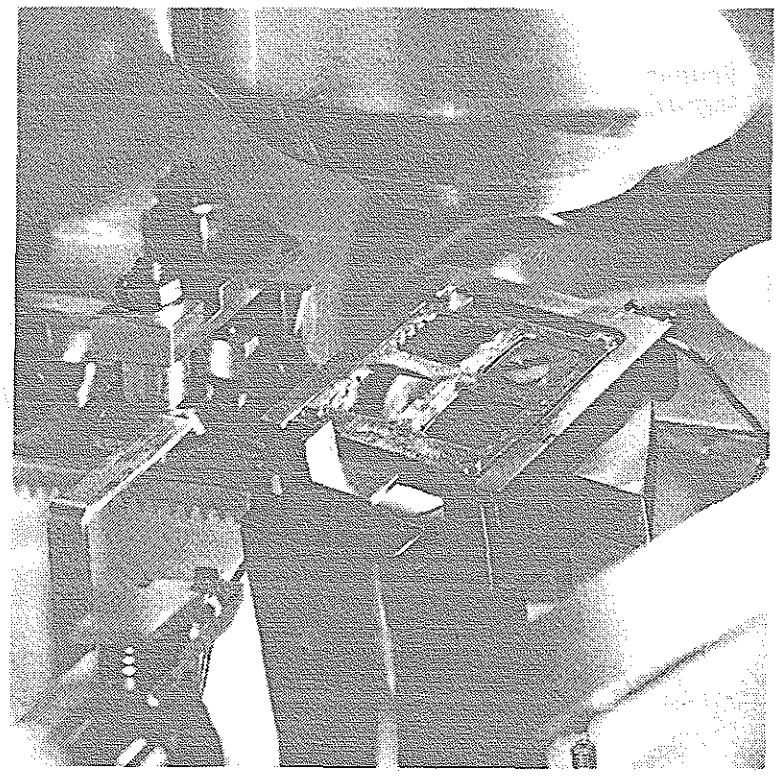


Abbildung 3.2: *Blick durch ein Sichtfenster in die Präparationskammer. Zu sehen ist der heizbare Probenhalter mit vier bereits präparierten Proben sowie der UHV-Transportmechanismus mit einer Greiferpinzette und dem Transportschlitten. Ebenfalls ist der vordere Teil des Auger-Energieanalysators sichtbar.*

tertransport der Substrate zur Präparationskammer, wo die Überführung des Tabletts in einen heizbaren Probenhalter möglich ist (die Abb. 3.2 gewährt durch ein Sichtfenster einen Einblick auf diesen Bereich). Außer der Heizung ist auch eine Einrichtung vorhanden, die es gestattet, den Halter relativ schnell abzukühlen, z.B. von 700 °C auf 180 °C in 30 Minuten. Die Temperatur wird hierbei mit zwei am Halter festgeschraubten NiCr-Ni Thermoelementen ermittelt.

Zur in-situ Charakterisierung der Schichtqualität der Proben kommen verschiedene Analysegeräte zur Anwendung:
Ein im Verlauf der Arbeit installiertes RHEED-System der Firma Staib gestattet während der Aufdampfphase eine Kontrolle des Schichtwachstums und der Oberflächenrauhigkeit. Die Primärenergie der von der Elektronenkanone ausgesandten Elektronen von bis zu 30 keV ist genügend groß, um Beugungsmuster auf einem Leuchtschirm zu erzeugen. Das integrierte „beam rocking“ erlaubt eine elektronische Veränderung des streifenden Einfallswinkels auf die Proben von $1 - 3°$, eine elektronische Ablenkeinheit das Positionieren des Strahls auf der Oberfläche in x-y-

Richtung. Eine CCD-Kamera registriert die Intensitätsverteilungen auf dem Fluoreszenzschirm, die in einem Rechner abgespeichert und zu einem späteren Zeitpunkt wieder aufgerufen werden können. Aufgrund der schnellen Datenübertragung kann die Intensität einzelner Reflexe zeitabhängig erfaßt und damit Schwankungen und insbesondere Oszillationen detektiert werden. Eine einfache Profilanalyse von Spots ist durchführbar. Leider ist jedoch in der angebotenen, nur compiliert vorliegenden Software eine Spotverfolgung nicht enthalten.

Das Auger-Elektronen-Spektrometer, ebenfalls von der Firma Staib, besteht aus zwei Komponenten: dem senkrecht über der Probe angeflanschten Energieanalysator sowie der Elektronenkanone, die unter einem Winkel von 70° bzgl. der Oberflächennormalen auf die Probe ausgerichtet ist und damit die Oberflächensensitivität der Meßmethode steigert. Durch eine elektronische Ablenkeinheit kann der Einfallswinkel variiert werden. Der Energieanalysator ist eine elektrostatische Einheit, die durch die Kombination von sphärischen und zylindrischen Feldern eine ausgezeichnete Energieauflösung und Empfindlichkeit aufweist. Durch spezielle Fokussierlinsen werden der effektive Raumwinkel und das Signal/Rausch-Verhältnis beträchtlich gesteigert. Es wird nicht, wie üblich, das abgeleitete Spektrum $\mathrm{d}N/\mathrm{d}E$ gegen E, sondern das direkte Spektrum $N(E)$ aufgenommen. Dies sollte quantitative Analysen erleichtern, da bei einem elektronisch differenzierten Spektrum die Änderung der Augerlinienform mit der Bedeckung und die Wahl der Modulationsspannung eine Unproportionalität zwischen Peakhöhe und Bedeckung hervorrufen können [24, 26]. Eine mathematische Auswerteroutine von Herrn Dr. Landes bietet allerdings die Möglichkeit, die Ableitung numerisch zu bilden und mit tabellierten Werken zu vergleichen. Die Energieauflösung ΔE ist über den gesamten scan-Bereich konstant, während sich bei einem Standard-CMA (Cylindrical Mirror Analyzer) nur die relative Energieauflösung $R = \Delta E / E$ [24] nicht ändert. Bei dem verwendeten Spektrometer sind Auflösungen von $0.6 - 10$ eV wählbar, wobei jedoch ΔE-Werte < 2 eV eine drastische Reduzierung der Intensität bei höheren Energien bewirken und den nutzbaren scan-Bereich einschränken.

Mit der 3-Gitter-LEED-Optik der Firma VG kann durch die Beobachtung des Beugungsmusters auf einem Fluoreszenzschirm die Struktur und langreichweitige Ordnung an der Oberfläche gut charakterisiert werden. Die kinetische Energie der eingestrahlten langsamen Elektronen liegt typischerweise im Bereich von $0 - 300$ eV, diverse Linsensysteme sorgen für ausreichende Intensität und Tiefenschärfe der Reflexe. Spotprofilanalysen sind mit Hilfe der RHEED-Kamera möglich, jedoch nicht mit einer Auflösung, wie sie bei SPA-LEED (Spot Profile Analysis-LEED) Versionen erreicht werden [4]. Da die Ansteuervoraussetzungen zur Aufnahme von IV-Kurven (Spotintensität in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung) feh-

len, ist die Anordnung der Atome innerhalb der Elementarmasche nicht bestimmbar.

Zu jeder dieser Analyseeinrichtungen und zum Bedampfen der Substrate werden die Proben mit einem x,y,z-Manipulator bewegt, der auch die Änderung zweier Winkel gewährleistet. Durch die Variation des Azimuthwinkels besteht z.B. bei der Analyse der RHEED-Muster die Möglichkeit, tatsächliche Spots von den Kreuzungspunkten zweier Kikuchi-Linien zu unterscheiden, die im Experiment oft eine reflexartige Intensitätserhöhung vortäuschen. Mit dem Manipulator werden die Substrate gleichfalls vor eine Sauerstoffdüse gedreht. Durch das Öffnen eines Dosierventils gelangt reines O_2 (vom Lieferanten angegebene Reinheit besser als 99.99%) durch ein dünnes V2A-Röhrchen zu den Proben, die von Kohlenstoffkontaminationen befreit werden sollen. Bei einem O_2-Partialdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar können mit dieser Konstruktion in wenigen Minuten größere Mengen Sauerstoff ($\sim$ 1000 L, 1 L = 1 Langmuir = $1 \cdot 10^{-6}$ Torr s) ohne Fluten des Rezipienten zugeführt werden. Ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) kontrolliert die Qualität des eingelassenen Gases und erfaßt darüberhinaus die Zusammensetzung des Restgases während der Herstellung der dünnen Schichtstrukturen im UHV.

Senkrecht zentriert unter der Präparations-Kammer sitzt der Trägerflansch für die Verdampferzellen (s. Abb. 3.3). Auf diesem ist ein massiver, wassergekühlter Kupferblock befestigt, der vier Verdampferzellen enthält. Durch einen elektromagnetisch bewegten Seilzugmechanismus können analog zu dem in [40] dargestellten Aufbau die einzelnen Zellen mittels Blenden (Shutter) geöffnet oder geschlossen werden. Kleine W-Tiegel beinhalten das zu verdampfende Material und sind auf Ta-Stangen gesteckt. Durch das Anlegen einer positiven Hochspannung von 1 kV zwischen Wolframtiegel und einer Glühwendel können durch Elektronenbeschuß die Tiegel geheizt werden. In den Zellen angebrachte Wärmeschilde aus Mo-Blech sorgen dafür, daß die erforderliche Heizleistung lediglich $90 - 180$ W beträgt.

Nicht alle Materialien lassen sich in dieser Art verdampfen. Treten Legierungseffekte mit dem W-Tiegel auf, so wird das Verdampfergut in einen Al_2O_3-Behälter (Firma Friatec) gefüllt und dieser dann in den W-Tiegel gestellt. Die zusätzlich vorhandene, wassergekühlte e-gun (2 kW-Leistung, Firma VARIAN) wird eingesetzt, wenn zum Evaporieren extrem hohe Temperaturen nötig sind. Bei diesem Gerät werden die von einer Glühwendel ausgesandten Elektronen mit einer Spannung von 4 kV beschleunigt und durch das Einwirken des Feldes eines starken Permanentmagneten direkt auf das Verdampfermaterial geschossen. Auch hier konnte die erforderliche Heizleistung verringert werden, indem in die Mulde der e-gun (s. Abb. 3.3) ein speziell dafür konstruierter Tiegel aus Mo eingelassen wurde.

Durch Drehen des Probenhalters mit dem Manipulator gelangt man in die Aufdampfposition (Proben weisen mit ihrer Oberfläche nach unten). Um nicht alle Sub-

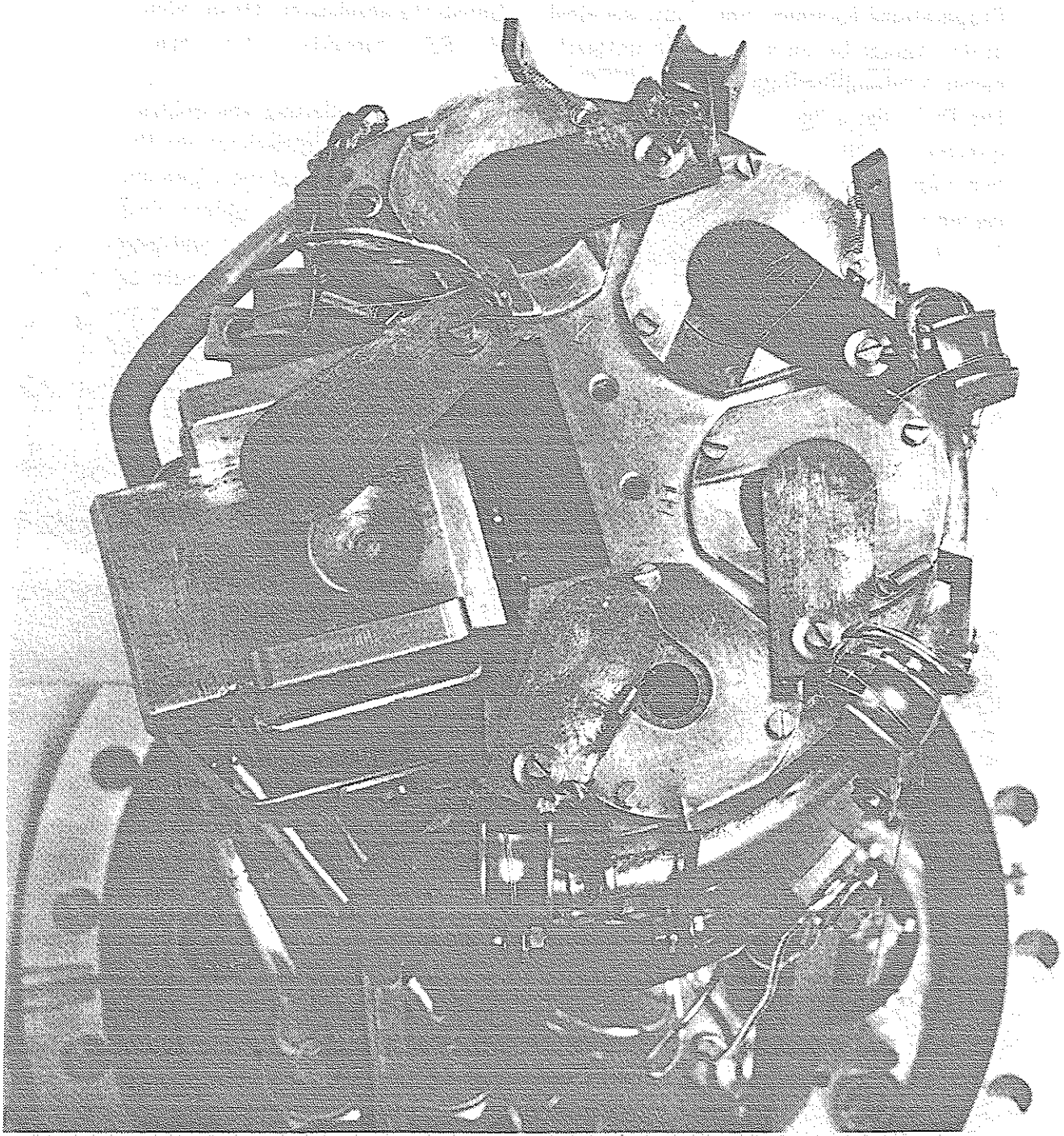


Abbildung 3.3: *Trägerflansch mit vier Verdampferzellen und einer e-gun (Ansicht des Flanschkopfes von oben). Deutlich erkennbar sind der Shuttermechanismus und ein Al_2O_3-Tiegel in einer geöffneten Zelle.*

strate mit den gleichen Materialien zu belegen, ist eine verschiebbare Blende in der Präparations-Kammer eingebaut, die einzelne Substrate abschattet. Daher können in der Anlage bis zu vier Proben unterschiedlicher Schichtstruktur unter vergleichbaren Aufdampfbedingungen hergestellt werden.
Die Dicke der aufgedampften Filme wird aus der Frequenzänderung von Schwingquarzen ermittelt, die auf einer wassergekühlten Cu-Platte konzentrisch um die Probenaufdampfposition angeordnet sind. Jedem Verdampfertiegel und der e-gun sind eigene Quarze zugeteilt. Werden die Quarzscheibchen bedampft, so nimmt deren Frequenz aufgrund der Massenzunahme stetig ab, und nach den in [48, 49] gegebenen Formeln ist daraus die Schichtdicke bestimmbar. Ein Eichquarz ist auch auf dem Quarzhalter angebracht, der mit einer Schiebedurchführung unmittelbar vor die Probenaufdampfposition bewegt werden kann. Ist dieser Quarz geeicht, so gestattet ein unkomplizierter Vergleich seiner Werte mit den Daten der eigentlichen Meßquarze die Angabe von Korrekturfaktoren (*tooling*-Faktoren, Geometriefaktoren). Die Kalibrierung und die erreichbare Genauigkeit werden in Abschnitt 4.1.1 auf Seite 40 beschrieben, Einzelheiten über die hochpräzise elektronische Ansteuerung, den Frequenzzähler und die Ausführung der Quarzscheibchen sind wegen der gleichen Ausstattung in [40] zu finden.

Nach der Fertigstellung der Schichtstrukturen werden die Proben auf einem Ablageblech (s. Abb. 3.1 auf Seite 31) in der Transport-Kammer unter UHV-Bedingungen ($p \leq 8 \cdot 10^{-10}$ mbar) gelagert oder direkt mit dem Transportschlitten in die gegen Pumpenschwingungen sorgfältig abgeschirmte CEMS-Kammer geschoben, wo sie auf einem bewegbaren Probenhalter Platz finden. Weil nur eine Probe gleichzeitig mit Hilfe des Mößbaueréffektes untersucht werden kann, wird mit einer Greiferpinzette eine Blende aus je 0.5 mm dickem Al- und Be-Blech auf den Halter gelegt und dadurch bestimmte Probenpositionen abgedeckt. Der Manipulator plaziert den Halter mit der zu messenden Filmstruktur senkrecht unter ein Channeltron, das nahezu keine Energieauflösung besitzt ($\rightarrow$ ICEMS). Von der Seite gelangen unter einem Winkel von 75° bzgl. der Oberflächennormalen die 14.4 keV γ-Quanten der (^{57}Co)Rh-Quelle (Anfangsaktivität $\sim$ 50 mCi, aktiver Durchmesser ca. 3 mm) durch ein Be-Fenster auf die Probe. Durch diese Anordnung der Quelle sind wegen der Abhängigkeit der Linienintensitäten vom Winkel zwischen der Einfallsrichtung der γ-Quanten und der Richtung des am ^{57}Fe-Kernort existierenden Magnetfeldes magnetische inplane Anisotropien detektierbar. Die Dopplergeschwindigkeit der Quelle wird mit einem Spulensystem erzeugt, das nach der Lautsprechermethode arbeitet und mit einer sinusartigen Wechselspannung angesteuert wird. Die von dem Channeltron registrierten Impulse gelangen nach ihrer Verstärkung auf einen Diskriminator zum Herausfiltern des Rauschens und anschließend zum Vielkanalanalysator.

Temperaturabhängige CEMS-Messungen sind prinzipiell durchführbar, weil der Probenhalter heiz- und kühlbar ist. Da jedoch aufgrund des komplexen Transportmechanismus und des drehbaren Manipulators effektive thermische Abschirmungen nicht realisierbar sind, kann bestenfalls bis 150 K an der Probenoberfläche gekühlt werden. Es ist daher sinnvoller, derartige Untersuchungen ex-situ zu vollziehen. Zu diesem Zweck befindet sich in der Schleuse ein Bornitrid-Tiegel, der mit Aluminium befüllt ist und direkt (W-Wendel um den Tiegel gewickelt) geheizt wird. Nach Aufbringen einer 4 – 5 nm dicken Al-Schutzschicht auf die gegen Oxidation empfindlichen Filme können die Proben problemlos aus der Schleuse entnommen werden.

4 Probenpräparation und Strukturanalyse

Die strukturelle Beschaffenheit von Multischichtsystemen hängt sehr empfindlich von der Natur der verwendeten Materialien ab. Speziell an Grenzflächen bestimmen thermodynamische und kinetische Prozesse das Wachstumsverhalten und die zumeist unerwünschte Interdiffusion. Um ein möglichst gutes Wachstum der einzelnen Filme zu gewährleisten (lagenweises Aufwachsen der Schichten), müssen die Wachstumsparameter sorgfältig ausgewählt werden. Insbesondere spielen die jeweiligen Gitterparameter, die Substrattemperatur und die Aufdampfrate eine entscheidende Rolle. Viele magnetische Multilagenstrukturen mit Fe-Teilschichten sind mit sehr guter Qualität auf GaAs-Substraten hergestellt worden, wobei jedoch eine Ag-Pufferschicht zur Erlangung glatter und gut geordneter Oberflächen unerläßlich ist [18]. In der vorliegenden Arbeit wurde erfolgreich der Versuch unternommen, auf GaAs/Ag-Puffer zu verzichten und stattdessen ein Rezept zu erarbeiten, das MgO-Substrate mit einer Cr-Pufferschicht als Basis für das Filmwachstum verwendet. Dies bietet wegen der kleineren Kernladungszahl Z der beteiligten Elemente bei den CEMS-Messungen den beträchtlichen Vorteil eines reduzierten Strahlungsuntergrundes und somit einer geringeren Meßzeit zur Aufnahme eines aussagefähigen Spektrums.

4.1 Schichtaufbau

MgO besitzt NaCl-Struktur[1] mit dem Gitterparameter $a_{MgO} = 0.421$ nm. Die Gitterkonstante von Chrom $a_{Cr} = 0.288$ nm weicht zwar erheblich von diesem Wert ab, doch ist es aufgrund der üblichen 45° Rotationsepitaxie möglich, das kubisch raumzentrierte (bcc) Metall bei einer Gitterfehlanpassung von 3.3 % unter geeigneten Bedingungen epitaktisch aufwachsen zu lassen (s. Abb. 4.1). Auch Eisen kann mit $a_{Fe} = 0.287$ nm direkt epitaktisch auf MgO aufgedampft werden [51]. Wie allerdings die eigenen Untersuchungen nach zahlreicher Variation diverser Aufdampfparameter zeigten, sind die so hergestellten Fe-Schichten hinsichtlich der langreichweitigen

[1] Ob und in welchem Maß die Oberflächenebene aus Sauerstoffionen gegenüber der Ebene aus Magnesiumionen verschoben ist, konnte noch nicht eindeutig geklärt werden [52, 53, 54].

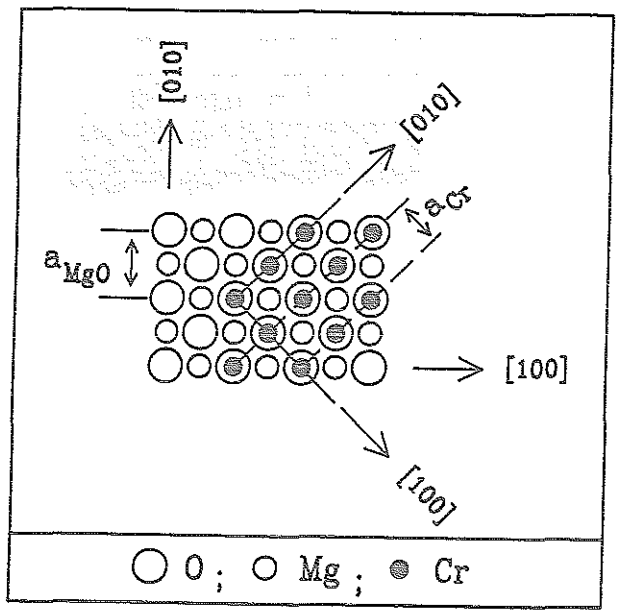


Abbildung 4.1: 45° *Rotation des Cr-Gitters auf der MgO*(100)*-Oberfläche. Analog zu* [50] *sitzt das Cr in der ersten Lage über den Sauerstoffionen.*

Ordnung und Oberflächenrauhigkeit von schlechterer Qualität als Fe-Filme, die auf dem hier verwendeten Cr-Puffer wuchsen.

Um die strukturellen und magnetischen Eigenschaften in der Nähe der Pd/Fe-Grenzfläche studieren zu können, hat sich der in Abb. 4.2 skizzierte Schichtaufbau als optimale Grundlage für die in-situ Analysen herauskristallisiert: Ein MgO-Substrat mit (100)-Orientierung wird mit einem etwa 40.0 nm dicken Puffer aus Cr zum Ausgleichen der Gitterfehlanpassung zwischen dem Eisen und dem Magnesiumoxid versehen und hierauf eine „dicke Volumenschicht“ aus ^{56}Fe aufgebracht. Dieses ^{56}Fe ist dem ^{57}Fe chemisch und magnetisch völlig gleichwertig, weist aber ein anderes Kern-Termschema auf und ist nicht Mößbauer-resonant. Die resonante Information in einem Mößbauerspektrum stammt lediglich von der nur zwei Monolagen dünnen Sondenlage aus ^{57}Fe. Durch Verändern des d Monolagen dicken ^{56}Fe-Films ($d = 0, 1, 2, 3, 4, 6$) wird die ^{57}Fe-Sonde Lage für Lage zur Pd-Schicht hinbewegt oder von ihr entfernt. Dadurch kann der Einfluß des Palladiums in das Eisen hinein lagenweise als Funktion des Abstandes zur Pd/Fe-Grenzfläche bestimmt werden. Wie aus diesem Schichtaufbau hervorgeht, werden außerordentlich dünne Filme im Monolagenbereich eingesetzt, so daß die topographische Rauhigkeit der Schichten ins Gewicht fällt. Daher werden an die Güte der Probenpräparation und die Schichtdickenbestimmung extreme Anforderungen gestellt.

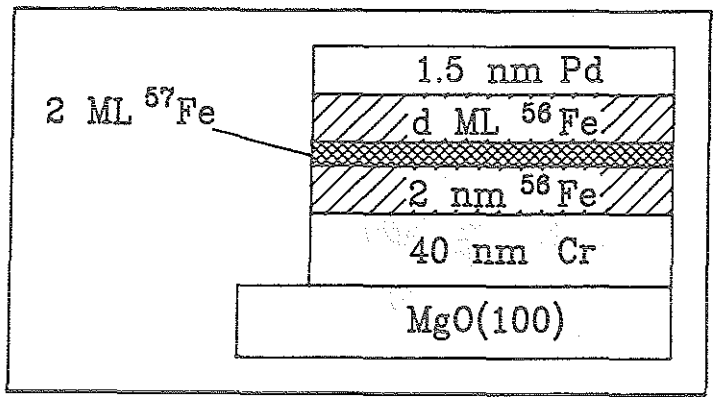


Abbildung 4.2: *Prinzipieller Schichtaufbau der im UHV hergestellten und analysierten Proben (ML = Monolagen).*

4.1.1 Bestimmung der Schichtdicken

Die Dicke der einzelnen Schichten wurde aus der Frequenzänderung von Schwingquarzen berechnet, die simultan zu den Proben bedampft wurden. Ein Computerprogramm gestattete das Auslesen der Frequenzdaten von einem Frequenzmeßgerät und deren numerische Auswertung nach den in [48, 49] aufgeführten Formeln. Während des gesamten Aufdampfvorganges konnten die momentane Rate, die Aufdampfzeit und die Schichtdicke in übersichtlicher Form graphisch auf einem Bildschirm überprüft werden.

Die Meßgenauigkeit der Aufdampfrate liegt wegen der relativen Frequenzstabilität der benutzten Quarze und Oszillatoren von $\Delta f/f \leq 5 \cdot 10^{-9}$ [40] bei ≈ 0.001 nm/s (!). Vor der Bestimmung der Schichtdicke müssen die Quarze jedoch zuerst kalibriert werden, da sich Quarze und Substrate nicht am gleichen Ort befinden und u.a. Geometriefaktoren zu berücksichtigen sind.

4.1.1.1 Quarzeichung

Zur Kalibrierung der Schwingquarze wurden folgende Verfahren eingesetzt:

1. Ein Teil eines Herasilplättchens wurde laut Quarzdaten mit einer 150.0 nm dicken Schicht belegt. Ex-situ wurde das Plättchen samt dieser Schicht mit einem DEKTAK-Gerät der Firma Veeco untersucht (Abrastern mit einer Saphirnadel; Genauigkeit in den Höhenangaben 10 %). Aus der Höhendifferenz zwischen den unbedampften und bedampften Stellen konnte die wahre Schichtdicke festgestellt werden. Ebenfalls wurden MgO-Substrate mit 20 – 50 nm

Chrom bedampft und anschließend die Höhendifferenz durch den Einsatz eines Rasterkraftmikroskops gefunden (Messungen von Frau Domke und Herrn Schneider aus dem gleichen Institut). Der Vergleich der Quarzaussagen mit den „wahren" Dicken lieferte die Korrekturfaktoren.

2. Wächst ein Material während des Aufdampfvorganges lagenweise auf, so treten bei ganz bestimmten Streubedingungen (sogenannte Anti-Bragg-Bedingungen [16, 55]) Oszillationen der Spotintensität im RHEED-Muster auf. Wird die Intensität des (00)-Reflexes zeitabhängig mit einer Kamera erfaßt, so erlaubt die Existenz solcher Oszillationen die wahre Schichtdicke mit höchster Präzision im Submonolagenbereich anzugeben, da in dem zeitlichen Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Intensitätsmaxima gerade eine einzige Monolage aufgewachsen ist [16, 55]. Bei den auf dem Chrom-Puffer gewachsenen Eisenschichten konnten im Experiment genau diese Oszillationen in ausgeprägter Weise beobachtet werden.

   Eine sehr einfache Erklärung für das Zustandekommen der periodischen Intensitätsschwankungen bei Lagenwachstum ist aus der Abb. 4.3 ([56]) ersichtlich, eine genauere wird in Abschnitt 4.4.1 auf Seite 52 wiedergegeben. Bei einer ideal ebenen Oberfläche werden alle Teilstrahlen des einfallenden Elektronenstrahls unter den gleichen Winkeln gebeugt. Die Spots auf dem Leuchtschirm haben die höchste Intensität. Besitzt die Oberfläche hingegen durch das Aufdampfen von Materialien eine gewisse Rauhigkeit, so werden einige Strahlen in andere Richtungen gelenkt. Bei einer halb gefüllten Lage tritt daher in der Reflexintensität ein Minimum auf. Durch das weitere Aufdampfen nimmt die statistische Rauhigkeit wieder ab und erlangt bei der vollen Lage ihren geringsten Wert (maximale Spotintensität).

3. Der Quotient aus der Fläche und der Untergrundzählrate in einem CEMS-Spektrum ist ein relatives Maß für die Anzahl der ^{57}Fe-Atome. Bei gleichem Substrat, Schichtaufbau, gleicher Aufdampfgeometrie und CEMS-Meßanordnung können daher verschiedene ^{57}Fe-Schichten anhand der normierten Fläche des Spektrums bezüglich ihrer Dicke verglichen werden.

Mit den so eben aufgeführten Techniken wurde der Eichquarz kalibriert. Nach dem Evaporieren dünner Filme ergab der regelmäßig durchgeführte Vergleich seiner Angaben mit den Daten der Meßquarze die jeweiligen Korrekturfaktoren. Die relative Meßgenauigkeit in der Bestimmung der aufgedampften Schichtdicke beträgt unter Zuhilfenahme aller Verfahren bei gutem Schichtwachstum etwa $\pm 5\%$.

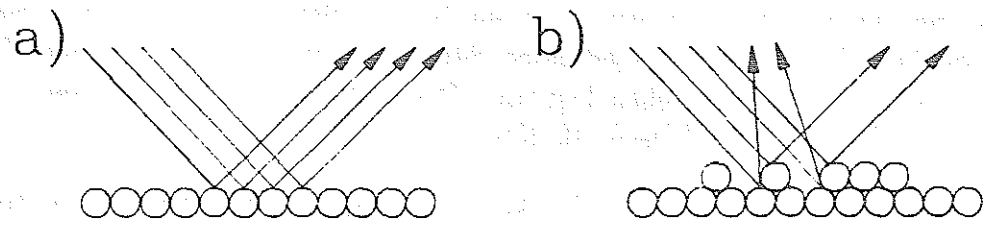


Abbildung 4.3: *Beugung des einfallenden RHEED-Elektronenstrahls an einer a) ideal glatten und einer b) teilweise gefüllten Atomlage* [56].

4.2 Verbesserung der Substratqualität

Oberflächen von Isolatoren sind mit Standard-Analysemethoden wie LEED, RHEED und AES oft schwerer zu charakterisieren als Metalle, da Aufladungseffekte wegen der geringen elektrischen Leitfähigkeit vorkommen können. Bei Magnesiumoxid ist jedoch für Elektronenenergien über $\sim$ 100 eV die Emissionswahrscheinlichkeit von sehr niederenergetischen Sekundärelektronen (um 1 eV) hinreichend groß [57], so daß beim reinen Substrat diese Probleme in abgeschwächter Form auftreten. Drastische Aufladungserscheinungen wie z.B. pulsierende Beugungsmuster oder komplettes Verschwinden der Reflexe können auftauchen, wenn durch Adsorbatüberstrukturen oder Metallfilme auf der Oberfläche die Sekundäremission herabgesetzt ist und kein leitender Kontakt zum geerdeten Probenhalter besteht.

Bei der reinen MgO(100)-Oberfläche erwartet man das in der Abb. 4.4b) dargestellte LEED-Beugungsmuster mit scharfen Reflexen und quadratischer Einheitszelle. Im Experiment konnte dieses Muster bei den unbehandelten, einseitig polierten 10×10 mm großen MgO-Substraten des Technischen Büros Lamprecht (Neuhausen) nicht beobachtet werden. Nur gelegentlich erschienen äußerst verwaschene Reflexe, die die Oberflächenstruktur bestenfalls erahnen ließen. AES-Untersuchungen ergaben, daß die Oberflächenregion erheblich mit meist graphitischem Kohlenstoff kontaminiert war. Daher wurde zuerst ein einfaches thermisches Reinigungsverfahren analog zu [58, 59, 60] eingesetzt. Hochheizen der Substrate im UHV auf 700 °C reduzierte geringfügig den Kohlenstoffanteil relativ zum Sauerstoff- und Magnesiumgehalt und verbesserte auch teilweise die Qualität der Oberfläche, wie LEED- und RHEED-Aufnahmen verdeutlichten. Wie bei allen Bildern der vorliegenden Arbeit traf der RHEED-Primärelektronenstrahl unter der $<$ 110 $>$-Azimuthrichtung bzgl. des MgO-Substrates auf die Proben, während in den LEED-Aufnahmen der (00)-Reflex stets durch die Elektronenkanone verdeckt war. In der Abb. 4.5 sind zwei typische Beugungsmuster wiedergegeben. Die LEED-Spots sind nur zum Teil scharf und intensitätsstark. Beim RHEED-Muster ist keine halbkreisförmige Anord-

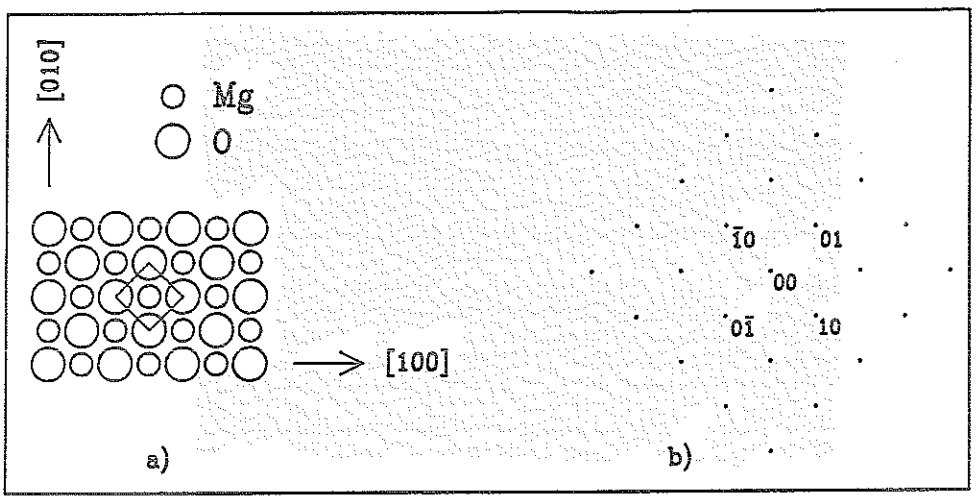


Abbildung 4.4: *Geometrie der reinen MgO(100)-Oberfläche.*
a) Anordnung der beiden Atomsorten und die zweidimensionale Einheitsmasche.
b) LEED-Beugungsmuster mit Indizierung einiger Reflexe.

nung von Spots vorhanden, sondern nur ein strichförmiger Aufbau mit intensivem Spiegelreflexstrahl und einigen Kikuchi-Linien. Dieses Substrat besitzt somit noch eine rauhe, nicht sehr gut geordnete Oberfläche (vgl. die Muster auf Seite 15).

Um die Oberflächengüte weiter zu verbessern, ist es notwendig, die gesamten Kohlenstoffverunreinigungen zu eliminieren. Dies wurde mittels 5 – 10 minütigem Sauerstoffeinlaß vor dem O_2-Begasungsrohr bei 700 °C und 10^{-7} mbar Sauerstoffpartialdruck im Rezipienten erzielt. Allerdings waren die korrespondierenden Beugungsbilder ebenfalls nicht befriedigend. Deswegen wurde systematisch eine Reinigungs- und Glättungsprozedur für die MgO-Oberfläche ausgearbeitet.

Da die (100)-Spaltfläche gegenüber den anderen Kristallebenen extrem stabil ist [61], sollte eine höhere thermische Behandlung der MgO(100)-Substrate möglich sein. Mit Hilfe eines Ofens konnten in einem Quarzrohr die Substrate ex-situ bis maximal 1100 °C in reinem, strömenden Sauerstoff (Atmosphärendruck) geheizt werden. Anschließend wurden diese Substrate mit einem Rasterkraftmikroskop[2] auf ihre topographische Rauhigkeit untersucht bzw. erfolgte nach dem Einschleusen in die UHV-Apparatur die Charakterisierung des Beugungsverhaltens von Elektronen. Die wesentlichen Resultate sind aus der Abb. 4.6 und Abb. 4.7 ersichtlich. Die großen Bilder in den RKM-Aufnahmen der Abb. 4.6 zeigen jeweils die Topographie in dem entsprechenden Rasterbereich. Durch Messen an mehreren Stellen beim gleichen Substrat sind die Aussagen repräsentativ für die gesamte Probe. Mittels eines Cur-

[2]Die RKM-Analysen führte Frau Domke vom gleichen Institut gewissenhaft durch.

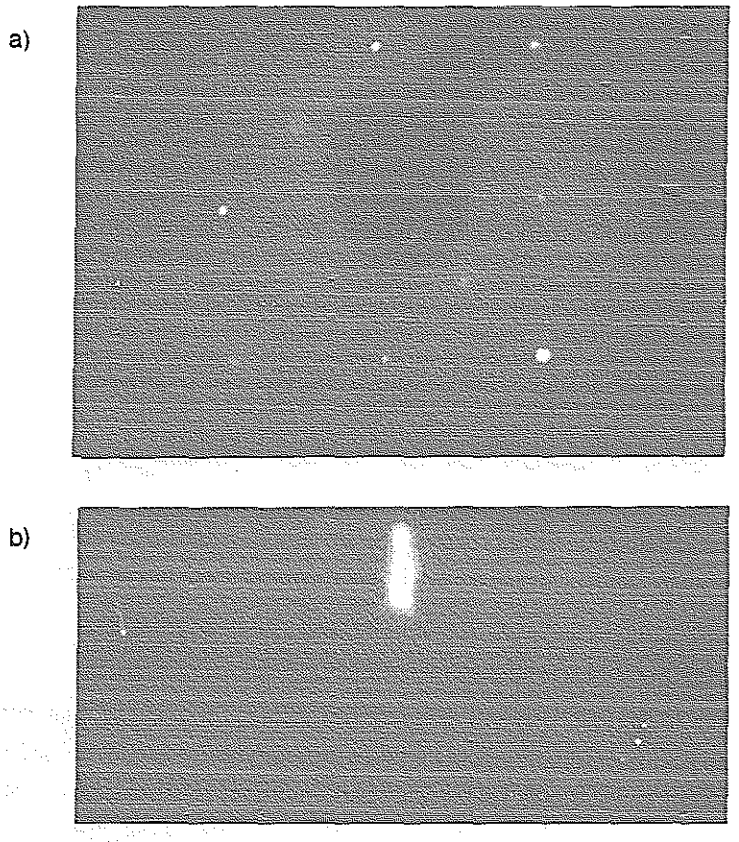


Abbildung 4.5: *Typische Beugungsmuster eines auf* 700 °C *im UHV angelassenen MgO-Substrats.*
a) LEED: $E_0 = 223$ eV, *b) RHEED:* $E_0 = 15$ keV

sors und einer aufwendigen mathematischen Routine können Höhenprofile entlang einer Linie (kleines Bild jeweils rechts oben) dargestellt und über Skalierungsfaktoren die absoluten Höhendaten errechnet werden. Ebenfalls ist es möglich, die mittlere Rauhigkeit (gemittelt wird über den gesamten zweidimensionalen scan-Bereich) anzugeben.

In Abb. 4.6a) weist das unbehandelte Substrat viele Gebilde auf, die 10 – 80 nm hoch sind und einen mittleren Durchmesser von 80 – 400 nm besitzen. Hierbei handelt es sich eventuell um die mit der AES registrierten Kohlenstoffkontaminationen (Rückstände des Schleifmittels ?), die zu einer mittleren Rauhigkeit rms = 6.24 nm führen. Ein Ultraschallbad und Kochen in Isopropanol bewirkten kaum einen Unterschied, jedoch vermag gemäß AES ein Heizen in O_2 bei mindestens 700 °C den Kohlenstoff zu beseitigen.

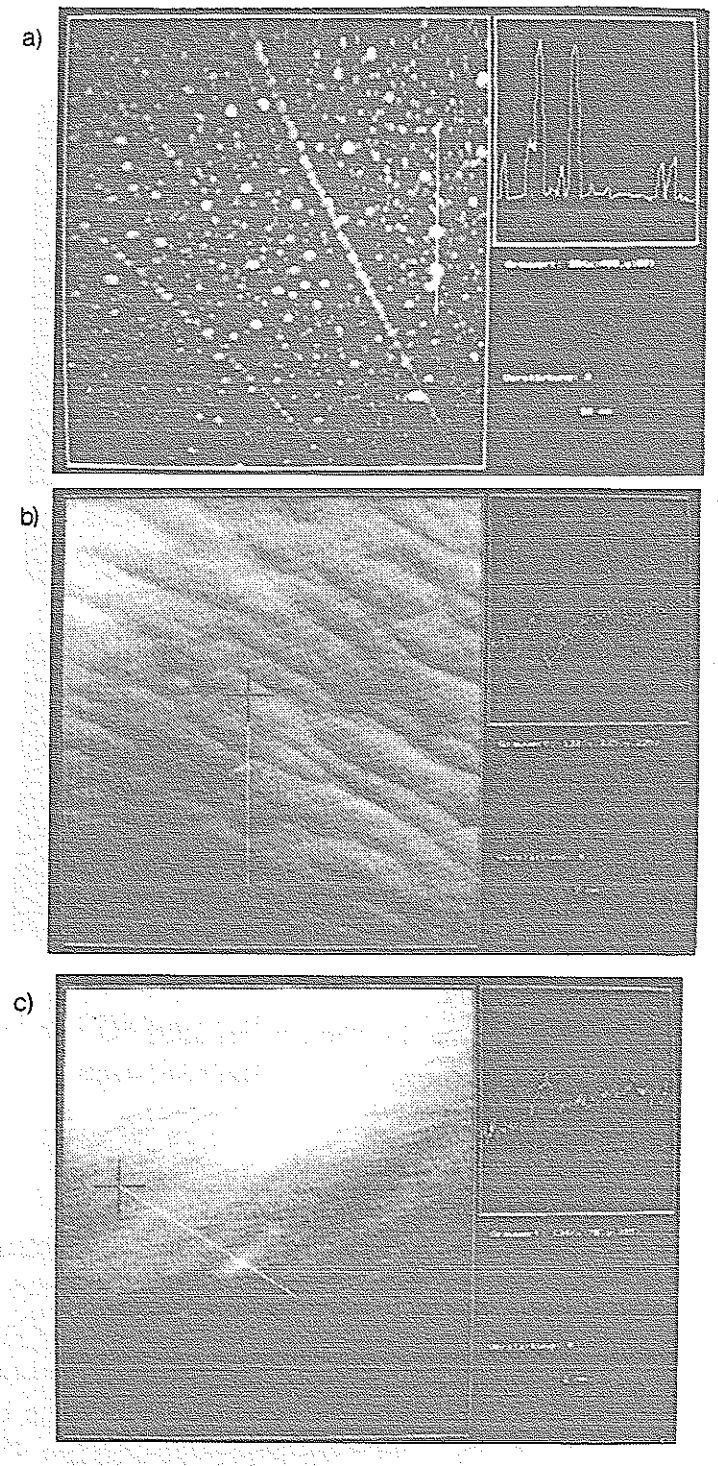


Abbildung 4.6: *Topographie von MgO(100)-Oberflächen, aufgenommen mit einem Rasterkraftmikroskop:*
a) unbehandeltes Substrat, Rasterbereich: 10 μm × 10 μm
b) nach 20 *h bei* 1000 °C *in* O_2, *Rasterbereich:* 2.5 μm × 2.5 μm
c) nach 16 *h bei* 1050 °C *und* 4.5 *h bei* 1100 °C *in* O_2,
Rasterbereich: 675 nm × 675 nm

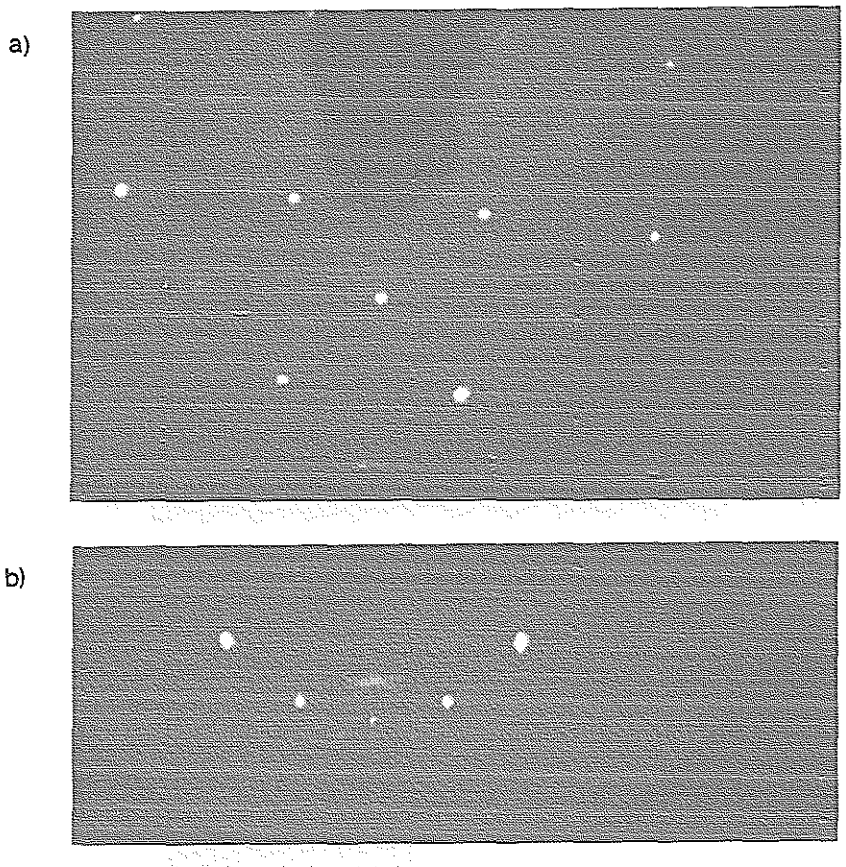


Abbildung 4.7: *Beugungsbilder eines für* 16 *Stunden bei* 1050 °C *und anschließend für* 4.5 *Stunden bei* 1100 °C *in Sauerstoff geheizten MgO-Substrats.*
a) LEED, $E_0 = 190$ eV
b) RHEED, $E_0 = 15$ keV

Eine deutliche Glättung der Oberfläche tritt erst nach mehrstündigem Anlassen ab $\sim$ 900 °C ein. Nach einer O_2-Temperung bei 1000 °C für 20 Stunden verfügt die Oberfläche des Substrates in Abb. 4.6b) über zusammenhängende Flächengebiete mit einer Länge von ≈ 1.5 μm, einer Breite von ≈ 0.2 μm und jeweils einer Flächenrauhigkeit von 0.2 bis 0.3 nm, die durch Gräben und Löcher von bis zu 1.2 nm Tiefe voneinander getrennt sind. Die mittlere Rauhigkeit beträgt 0.50 nm. Die geringste mittlere Rauhigkeit von lediglich 0.14 nm zeigt das Substrat in Abb. 4.6c), das noch höher im Sauerstoffstrom geheizt wurde: 16 Stunden bei 1050 °C und 4.5 Stunden bei 1100 °C. Diese Ergebnisse stimmen recht gut mit der in [62] diskutierten Regel überein, nach der zumindest bei Ni, Ti und W eine merkliche Oberflächendiffusion von Atomen erst bei Überschreiten von $0.3 \cdot T_S$ einsetzt (Schmelztemperatur T_S von MgO: 2800 °C).

Das thermische O_2-Ätzen bzw. das Ausheilen von Sauerstoffehlstellen wirkt sich auch auf die Elektronenbeugung aus. Während das unbehandelte oder im UHV hochgeheizte Substrat die für rauhe Oberflächen spezifischen Beugungsbilder liefert (s. Abb. 4.5), fördert die Behandlung im Sauerstoffofen bei Temperaturen über 900 °C das Entstehen von kräftigen Mustern, die glatte und langreichweitig geordnete Oberflächen auszeichnen. Abb. 4.7 verdeutlicht dies. Bei der Beugung der niederenergetischen Elektronen ist die MgO(100) – p(1 × 1) Einheitszelle klar erkennbar, bei der Beugung der hochenergetischen Elektronen die halbkreisförmige Anordnung von beinahe runden Spots! Eine leichte Verbesserung der Oberflächenqualität ist noch erreichbar, wenn die O_2-behandelten Substrate im UHV für ca. 30 Minuten auf 700 °C angelassen werden.

Geringe Kohlenstoffkontaminationen aufgrund des Transportes durch Luft vom Ofen bis zur Apparaturschleuse können mittels einer unproblematischen Nachreinigung vor dem O_2-Einlaßrohr eliminiert werden. Große Probleme im nachfolgenden Schichtaufbau können indes in Erscheinung treten, falls es sich um „hartnäckigen" Kohlenstoff, der sich unter der Oberfläche befindet, handelt oder wenn andere Elemente in Oberflächennähe existieren. Denn eine Sputterkanone zum Ionenätzen ist an der Anlage nicht vorhanden, so daß diese Verunreinigungen nicht beseitigt werden können.

4.3 Cr-Pufferschicht

Der Cr-Puffer auf dem Magnesiumoxid liefert ausgezeichnete Voraussetzungen für das epitaktische Wachstum der Eisenschichten. Er muß bei sehr hohen Substrattemperaturen von deutlich über 650 °C hergestellt werden, wie die Strukturanalysen ergaben. Cr wurde aus einem W-Tiegel verdampft. Bei 700 °C und einer Aufdampfrate des Chroms von 0.003 nm/s nimmt die Intensität der RHEED-Reflexe des MgO-Substrats zunächst stetig ab, und nach $\approx$ 0.3 nm Dicke des Chroms sind die Spots verschwunden. Ab $\approx$ 0.4 nm erscheinen schwache, geometrisch angeordnete Beugungsreflexe, die ein deutliches Inselwachstum des Chroms signalisieren (vgl. Abb. 2.7c) auf Seite 17). Die Leuchtstärke dieser Spots steigt während des weiteren Aufdampfprozesses an und erreicht bei $\approx$ 1.0 nm ihr Maximum. Hiernach verlängern sich die Spots bei einer Aufdampfrate von bis zu 0.1 nm/s zu tropfenförmigen Gebilden und schließlich zu senkrechten Streifen. Der Glättungsprozeß der Oberfläche hat eingesetzt. Bei $\approx$ 8.0 – 10.0 nm entstehen in den Streifen die ersten Anzeichen von Reflexen auf einem Lauekreis, wobei die Struktur der Oberfläche von dem MgO(100)-Substrat vorgegeben wird. Die LEED-Aufnahme in Abb. 4.8a) zeigt diese Eigenschaft ebenfalls, aber die Spots sind verbreitert und recht unscharf.

Die Fehlanpassung zwischen dem Cr- und MgO-Gitter ist noch nicht völlig –z.B. durch Versetzungen– ausgeglichen. Erst wenn 20 – 40 nm aufgedampft sind, erhält man RHEED- und LEED-Beugungsbilder, die charakteristisch für gut geordnete, flache Oberflächenstrukturen sind.

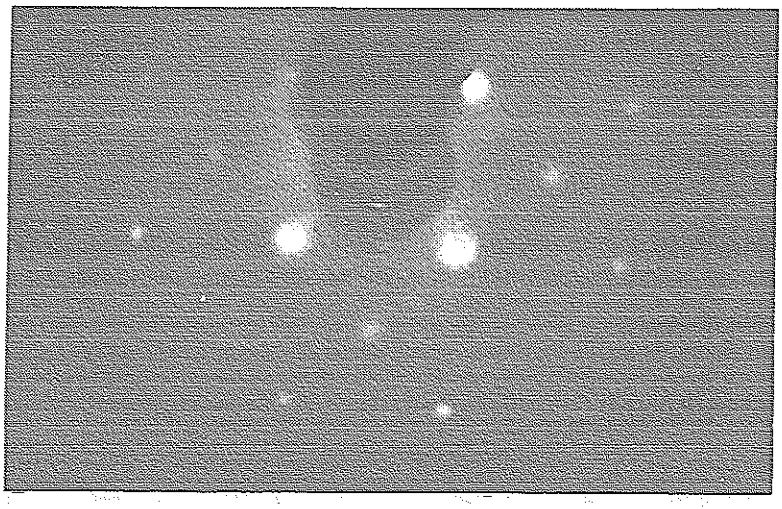
Für quantitative Aussagen wird heutzutage fast ausschließlich LEED eingesetzt [4], weil bei RHEED aufgrund der sehr hohen Primärenergie der Elektronen dynamische Effekte die Auswertung der Beugungsmuster erschweren. Da einem gemessenen Abstand im LEED-Beugungsbild ein entsprechender Abstand im realen Gitter zugeordnet ist, kann aus dem Intensitätsprofil von Reflexen ein Maß für die Terrassenbreite angegeben werden. Nach der einfachen Abschätzung [3, 4]

$$\frac{h_d}{a^*} \approx \frac{a}{d} \tag{4.1}$$

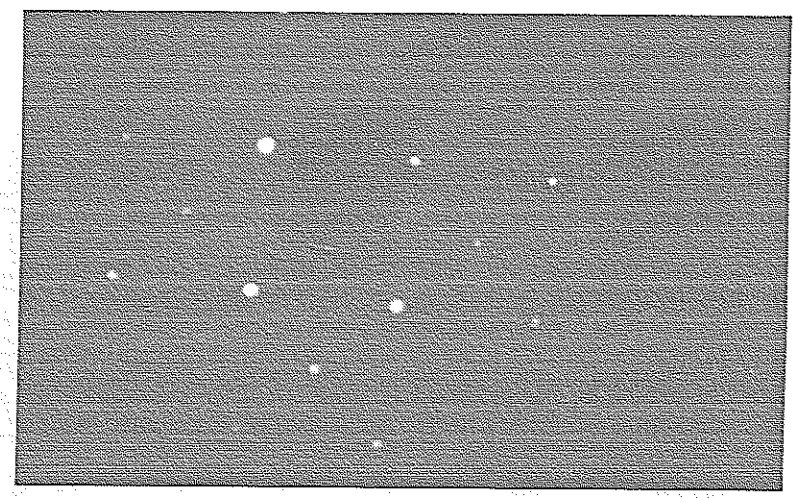
(a^*: Abstand zweier Reflexe im Beugungsbild, a: der a^* zugeordnete Gitterparameter, d: Durchmesser oder Terrassenbreite der periodischen Struktur, h_d: volle Halbwertsbreite FWHM des d zugeordneten Normal- bzw. Zusatzreflexes) ergab sich bei guten Cr-Pufferschichten eine Terrassenbreite von etwa 8 nm. Diese ist typischerweise um den Faktor 2 – 4 größer als bei den mit nur 8.0 – 10.0 nm Cr belegten Substraten. Um den Einfluß des endlichen Auflösungsvermögens des Instrumentes, der eine Mindestbreite der Spots hervorruft, zu verringern, wurden die Spotprofilanalysen zumeist bei Primärelektronenenergien von 45 – 150 eV durchgeführt. Dadurch erscheinen weniger Reflexe auf dem Leuchtschirm, die untereinander einen größeren, gut meßbaren Abstand aufweisen. Aufladungserscheinungen können sich allerdings bei all diesen Berechnungen negativ bemerkbar machen, wenn die Spotprofile verbreitert und dadurch kleinere periodische Strukturen vorgetäuscht werden.

Die Aufnahmen der Abb. 4.8b) und c) geben zwei Beugungsmuster von guten Cr-Puffern wieder. In Abb. 4.8b) ist die quadratische Cr(100)-(1 × 1) Einheitszelle mit scharfen Reflexen klar zu sehen, wobei wegen der höheren Primärenergie E_0 mehr Zellen abgebildet sind als beim reinen MgO-Substrat in Abb. 4.7a). Die fünf RHEED-Spots in Abb. 4.8c) sind senkrecht zur Cr-Oberfläche zu ovalen Teilstrichen verlängert, so daß die Oberfläche noch leicht gestuft ist oder eine Mosaikstruktur aufweist (s. Seite 15). Dieser Puffer stellt das eigentliche Substrat für das anschließende Eisenwachstum dar. Bei Dicken der Chromschicht > 40 nm bildeten sich im Gegensatz zum Ag-Puffer auf GaAs [18] dagegen wieder rauhere Oberflächen aus.

a)



b)



c)

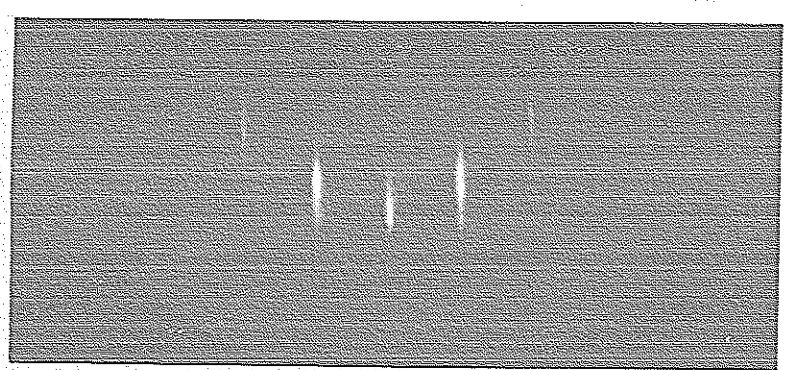


Abbildung 4.8: *Beugungsbilder von Chrom auf MgO*(100).
a) 8.0 *nm Cr;* $E_0 = 244$ eV *(LEED)*
b) 40.0 *nm Cr;* $E_0 = 252$ eV *(LEED)*
c) 40.0 *nm Cr;* $E_0 = 15$ keV *(RHEED)*

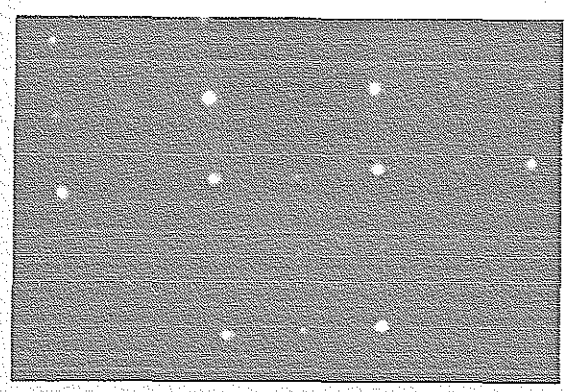


Abbildung 4.9: *LEED-Beugungsbild von* 40.0 *nm Cr auf* $MgO(100)$ *mit* $c(2 \times 2)$*-Überstruktur* ($E_0 = 243$ eV).

4.3.1 Rekonstruktion

Überstrukturen lassen sich durch die AES und die Änderung der Beugungsmuster feststellen. Kohlenstoffkontaminationen von mehr als 25 % einer Monolage führten beispielsweise zu der Bildung eines neuen LEED-Musters, das gekennzeichnet war durch ein Quartett von Zusatzreflexen um die $(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$-Positionen. Diese Struktur konnte bis 600 °C beobachtet werden, bei höheren Temperaturen war der Debye-Waller-Faktor zu gering. Ein ähnliches Muster wurde in [63] für Temperaturen unter 250 °C sowie Kohlenstoffmengen von etwa 0.3 Monolagen registriert; die Existenz zweier äquivalenter Domänen mit $(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})\mathrm{R} \pm 45°$-Konfiguration wurde dort ausgeschlossen.

Ein anderes Beugungsbild, das zeitweise erschien und dessen Ursache im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden konnte, ist in Abb. 4.9 zu sehen. Es sind Zusatzreflexe vorhanden, die nicht breiter als die Normalreflexe sind und die bei Variation der einfallenden Elektronenenergie und der Substrattemperatur nicht verschwanden. Mit der AES konnten keine Verunreinigungen oder gelegentlich nur geringe Kohlenstoffmengen am Nachweislimit des Spektrometers detektiert werden. Da Wasserstoff mit der AES nicht nachweisbar ist, wurde die Probe im UHV bis 700 °C angelassen, um diese eventuell vorhandene Verunreinigung zu desorbieren. Eine Veränderung des Beugungsmusters war aber nicht erkennbar.

Aus der Abb. 4.10 ist der Zusammenhang zwischen der neuen Oberflächeneinheitsmasche mit den Einheitsvektoren $(\vec{b}_1^*, \vec{b}_2^*)$ und der der (1×1)-Oberfläche mit

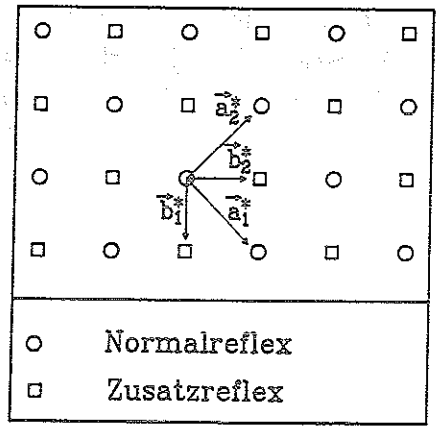


Abbildung 4.10: *Anordnung der Normal- und Zusatzreflexe bei der* c(2×2)*-Überstruktur und die Vektoren der Einheitszellen.*

den Vektoren $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*)$ ersichtlich:

$$\vec{b}_1^* = \frac{1}{2}\vec{a}_1^* - \frac{1}{2}\vec{a}_2^* \tag{4.2}$$

$$\vec{b}_2^* = \frac{1}{2}\vec{a}_1^* + \frac{1}{2}\vec{a}_2^* \quad . \tag{4.3}$$

Mit dem Formalismus für die Überstrukturnotation (Seite 10) erhält man hieraus die Matrix

$$S^* = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad , \tag{4.4}$$

die zugehörige Determinante det $S^* = 1/2$ und die Matrix

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad . \tag{4.5}$$

Es handelt sich also um eine einfache, kommensurabele Überstruktur, die in der Woodschen-Notation mit p$(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45°$ bzw. c(2×2) bezeichnet werden kann.

In [63] wird der reinen Cr(100)-Oberfläche nach Messungen an einem Einkristall die rekonstruierte p$(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45°$-Konfiguration zugeordnet. Da das Fe-Wachstum auf dieser Unterlage in den eigenen Experimenten erheblich schlechtere Beugungsbilder hervorbrachte als auf der (1×1)-Unterlage, wurde der Versuch unternommen, die „Rekonstruktion" vor dem Aufdampfen des Eisens aufzuheben. Die Chemisorption von CO aus dem Restgas führte nach ca. 12 Stunden zu einer klaren, intensiven Struktur vom Typ Cr(100)-(1×1)-CO. Um hieraus die reine, nicht rekonstruierte

Cr(100)-(1 × 1)-Phase zu erhalten, wurden die Proben bis 650 °C hochgeheizt, um das CO zu desorbieren. Das Anlassen führte jedoch neben der Desorption auch zu einer teilweisen thermischen Dissoziation des CO und zu ungeordneten Oberflächen. Die in dieser Art hergestellten Chromschichten stellten daher keine gute Grundlage für das Eisenwachstum dar.

4.4 Fe-Wachstum

Aufgrund der sehr geringen Gitterfehlanpassung von nur 0.45 % sollte bcc Eisen auf der Cr(100)-(1 × 1)-Oberfläche epitaktisch aufwachsen. Dazu müssen die Aufdampfparameter, speziell die Substrattemperatur und die Rate, richtig gewählt werden. So liegt beispielsweise die optimale Substrattemperatur für das lagenweise, homoepitaktische Wachstum von Fe auf Fe-Whiskern bei 300 – 400 °C [64]. In [65] wurde ebenfalls das Aufdampfverhalten von Fe auf Fe-Whiskern untersucht, wobei ein Maß für die Oberflächendiffusion im Temperaturbereich von 20 – 250 °C erhalten wurde. Die in-situ Messungen mit STM und RHEED an den gleichen Probenpositionen mit einer Genauigkeit von ±0.5 mm gestatten den direkten Vergleich von Techniken im Realraum und reziproken Raum und führten zu dem Schluß, daß ein fast perfektes Lagenwachstum erst bei 250 °C erreicht wird.

Beim Heterostruktursystem Fe/Cr-Puffer ist der Einsatz solch hoher Temperaturen nicht angebracht. Die Interdiffusion der Übergangsmetalle setzt ein, so daß ein Kompromiß eingegangen werden muß. Auf der einen Seite erhält man bei hohen Temperaturen wegen der steigenden Atommobilität glatte Oberflächen, auf der anderen Seite wird eine merkliche Durchmischung der Elemente erst bei niedrigen Temperaturen unterdrückt. Daher wurden schließlich die folgenden Aufdampfparameter für ein gutes Fe-Schichtwachstum eingestellt: Substrattemperatur $T_S = 190$ °C ±10 °C, Rate = 0.001 – 0.003 nm/s bei einem Rezipientendruck von $2 - 8 \cdot 10^{-10}$ mbar. ^{56}Fe und ^{57}Fe wurden hierbei jeweils aus Al_2O_3-Tiegeln verdampft.

4.4.1 RHEED-Oszillationen

Mit RHEED kann die Entwicklung der Oberflächenstruktur während der Aufdampfphase kontinuierlich verfolgt werden. Die zeitliche Aufnahme des Spiegelreflexstrahls mit einer Kamera führt bei dem Wachstum von ^{56}Fe (völlig analog daran anschließend bei ^{57}Fe) zu den in Abb. 4.11 gezeigten periodischen Intensitätsschwankungen. Diese ausgeprägten Oszillationen deuten auf ein epitaktisches, lagenweises Wachsen des Eisens auf dem Cr-Puffer hin! Wie Experimente und Computersimulationen

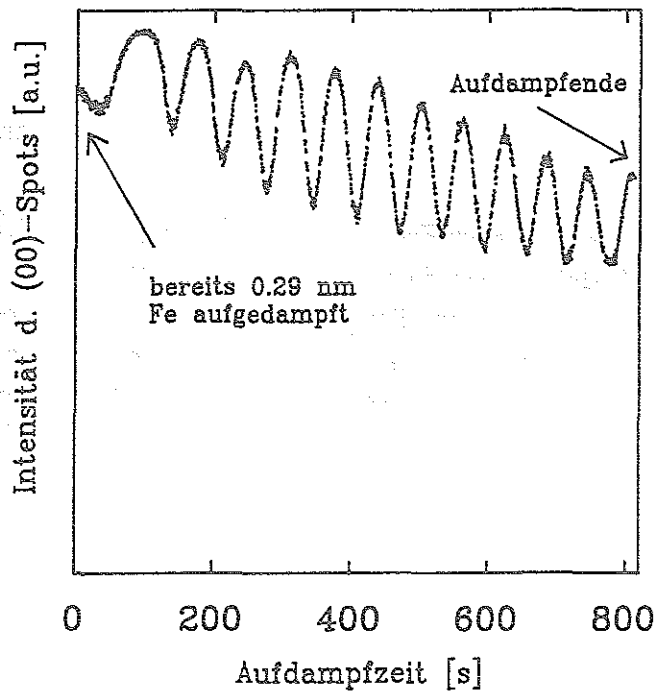


Abbildung 4.11: *Ausgeprägte RHEED-Oszillationen von* ^{56}Fe *auf dem Cr-Puffer, die ein lagenweises Aufwachsen des Eisens signalisieren. Die Oszillationsperioden können jeweils der Zeit zugeordnet werden, die zur Bildung einer Atomlage nötig ist. Die Probe wurde azimuthal um 5° gedreht, um die Änderungen in der Intensität der Kikuchi-Linien nicht zu registrieren.*

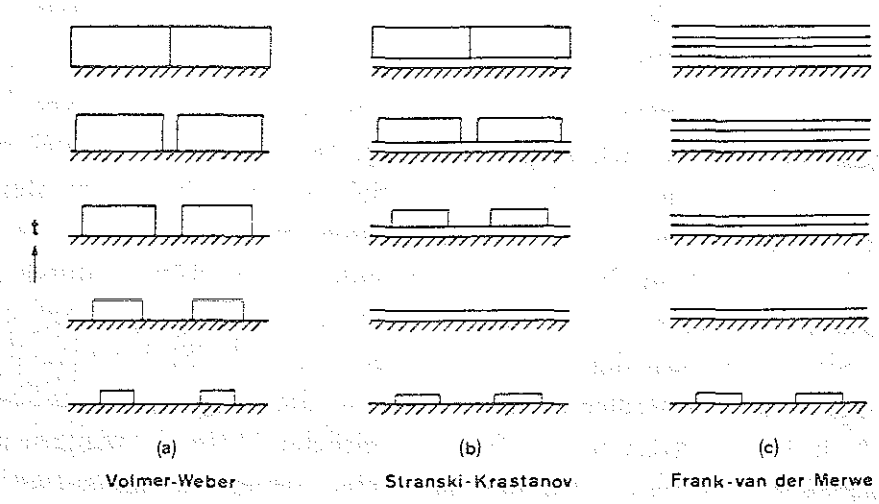


Abbildung 4.12: *Die drei Basismoden beim Wachstum dünner Filme (aus* [26]*):*
a) Entstehen von 3D-Kristalliten (3D-Inseln)
b) Wachsen von einer Monolage (oder einiger weniger) mit anschließender Kristallitenbildung
c) Lagenwachstum

darlegen, sollten wohl definierte Oszillationen nicht auftreten, wenn zu irgendeinem Zeitpunkt mehr als 3 Atomlagen gleichzeitig relevant zum Wachstum beitragen [55, 64, 65, 66].

Beim idealen Lagenwachstum nach Frank-van der Merwe (s. Abb. 4.12c)) ist jede Lage im wesentlichen aufgefüllt, bevor die nächste mit ihrem Wachstum beginnt. Das einfache Interferenzmodell besagt, daß Elektronen, die von einer teilweise gefüllten Monolage auf einer flachen Oberfläche gebeugt werden, eine Phasendifferenz gegenüber den Elektronen aufweisen, die von der ursprünglich glatten Oberfläche gestreut werden. Die Intensität des Spiegelreflexstrahls wird daher bei bestimmten Streubedingungen durch destruktive Interferenz zwischen einer halbgefüllten Lage und der halbgefüllten Unterlage einen minimalen Wert annehmen. Bei der Bedeckung Θ gilt für die auf eins normierte Intensität [55]:

$$I = \Theta^2 + (1-\Theta)^2 + 2\Theta(1-\Theta)\cos\varphi \quad . \tag{4.6}$$

Die sogenannte *Anti-Bragg-Bedingung* lautet $\varphi = \pi$, d.h. der Weglängenunterschied zwischen Strahlen, die von benachbarten Lagen reflektiert werden, ist $\lambda/2$ (λ: Wellenlänge der Elektronen). Somit nimmt der zeitliche Intensitätsverlauf des (00)-Reflexes bei perfektem Frank-van der Merwe-Wachstum einen periodisch parabolförmigen Verlauf an. In den Maxima ist eine Lage gerade komplettiert, in den Minima gerade halb bedeckt. Wachsen mehrere Lagen simultan auf, so ist Gl. 4.6 zu modifizieren und man erhält Oszillationen mit nicht idealem Parabolcharakter wie bei den sinusartigen Schwankungen in Abb. 4.11.

Die experimentellen Intensitätsoszillationen konnten beim Wachstum von ^{56}Fe auf dem Cr-Puffer frühestens nach zwei aufgedampften Lagen ^{56}Fe ($\sim$ 0.29 nm) beobachtet werden. Dies scheint die kleinste Ausheildistanz zu sein, um atomare Cr-Stufen zu bedecken. Bei der ersten Oszillation in Abb. 4.11 ist die Periodenlänge noch wesentlich größer als bei den anderen und könnte durch das Auffüllen von Eisen-Fehlstellen in den ersten beiden Lagen herrühren. Regelmäßige Periodendauern traten nach dem Erscheinen der ersten Oszillation schnell auf und stimmten innerhalb des Meßfehlers von ± 5 % mit den Angaben des kalibrierten Quarzmonitors in der Art überein, daß der zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Maxima der Bildungsdauer einer neuen Eisenmonolage entspricht. Wird der Aufdampfvorgang in einem Oszillationsmaximum beendet, ist es möglich, glatte Oberflächenstrukturen zu erhalten. Zusammen mit den noch zu behandelnden CEMS-Resultaten kann darauf geschlossen werden, daß die Rauhigkeit der Oberfläche bei diesem quasi-Frank-van der Merwe-Wachstum für ^{56}Fe und ^{57}Fe hauptsächlich auf die beiden obersten Lagen beschränkt ist.

Die mittlere Intensität und die Größe der Schwingungsamplituden nehmen in

Abb. 4.11 zu höheren Eisenbedeckungen stetig ab. Dies spiegelt eine graduelle Verschlechterung der Oberflächenglätte wider. Maximal bis zu 5 nm ^{56}Fe-Schichtdicke wurden Oszillationen registriert, wobei auf einem rauheren oder kontaminierten Cr-Puffer die periodischen Schwankungen mit kleinerer Amplitude erst später (oder gar nicht) einsetzten und nicht so lange zu beobachten waren. An dieser Stelle muß auch erwähnt werden, daß oft beträchtliche Probleme mit sauerstoffverunreinigten Eisenfilmen (s. Abb. 4.13) vorkamen, deren Ursache vermutlich in einer Sauerstoffabgabe des Al_2O_3-Tiegelmaterials und/oder in einer O_2-Abgabe des zur Verfügung stehenden ^{56}Fe-Isotopes zu suchen ist. Da jedoch u.a. eine Reduzierung des Eisens im Wasserstoffstrom und auch der Einsatz von BeO-Tiegeln anstelle der Al_2O_3-Tiegel keinen Erfolg brachte, konnte im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit keine brauchbare Alternative zum Verdampfen der Eisenisotope gefunden werden.
Mehr als $\approx 5 - 10$ % Sauerstoff in Oberflächennähe führten zu einem inselartigen Eisenwachstum und meist zu keinen nachweisbaren RHEED-Oszillationen. Darüberhinaus verschwanden die kohärenten LEED-Spots innerhalb von wenigen Monolagen im diffusen Untergrund, so daß derartige Proben nicht weiter mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie untersucht wurden.

4.4.2 Beugungsbilder

In Abb. 4.14 sind zwei Beugungsbilder von guten, nicht mit Sauerstoff kontaminierten Eisenschichten mit dem Schichtaufbau 1ML ^{56}Fe/2 ML ^{57}Fe/2 nm ^{56}Fe/40 nm Cr/MgO(100) dargestellt. Sowohl das RHEED- als auch das LEED-Muster zeigen, daß das Eisen das Einheitsnetz des Cr(100)-p(1×1)-Puffers übernommen hat. Überstrukturreflexe sind nicht vorhanden. Die Beugungsreflexe im RHEED sind durch eine Mosaikstruktur oder schwache Stufung verlängert und ovalartig verbreitert. Es sind nur 3 halbkreisförmig angeordnete Spots zu erkennen, da sich durch die starken Temperaturänderungen (Raumtemperatur, 700 °C, 190 °C) während der Probenpräparationsphase die Blende, welche die Substrate hält, wölben und Teilstrahlen vom Fluoreszenzschirm abschatten kann.

Das LEED-Muster einer Probe, bei der insgesamt 5 nm Eisen auf einen Cr-Puffer gedampft wurden, ist in Abb. 4.15 zu sehen. Noch immer ist die quadratische (1×1)-Zelle sichtbar, und damit besteht eine langreichweitige laterale Ordnung. Allerdings existiert ein deutlich erhöhter diffuser Untergrund, der nicht aufgrund der λ-Abhängigkeit des Debye-Waller-Faktors von der Einfallsenergie zustande kommt. Dies weist analog zu der Abnahme der mittleren Intensität und Amplitude der RHEED-Oszillationen darauf hin, daß die Oberfläche wesentlich rauher als bei der nur mit etwa 2 nm Eisen bedeckten Probe ist.

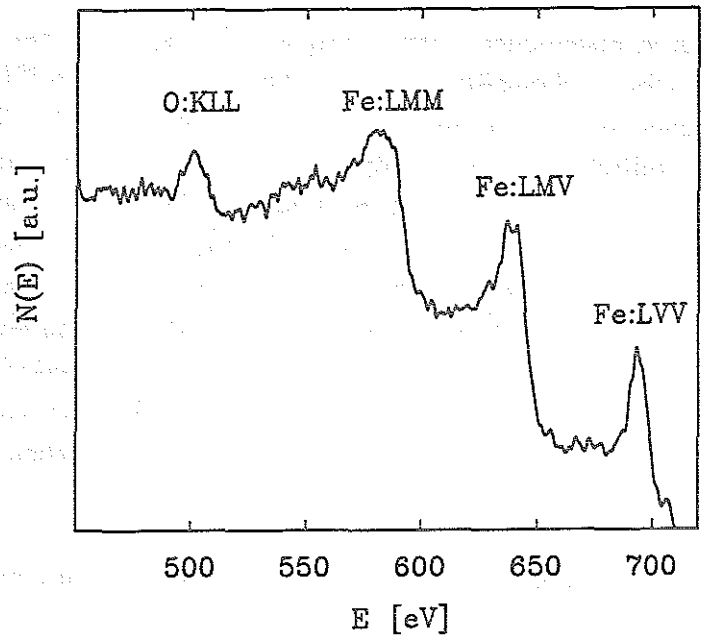


Abbildung 4.13: *Augerelektronenspektrum eines mit Sauerstoff kontaminierten Eisenfilms. Vornehmlich beim Verdampfen von* ^{56}Fe *trat diese Verunreinigung auf und führte zu einem inselartigen Wachstum.*

4.5 Pd-Wachstum

Mit einem Gitterparameter von $a_{Pd} = 0.389$ nm paßt fcc Palladium relativ gut auf die nicht rekonstruierte bcc Fe(100)-Oberfläche. Nach der 45° Rotation der (001)-Achse in der Ebene fallen der $< 110 >$-Azimuth des Palladiums und der $< 100 >$-Azimuth des Eisens zusammen. Eine ideale Epitaxie ist jedoch nicht zu erwarten, da die Gitterfehlanpassung bereits einen Wert von 4.3 % einnimmt und große Verspannungen auftreten.

In [67] wird von einer neuen Palladiumphase mit einem expandierten Gitter auf Fe(001) berichtet. Die mittels MBE bei Raumtemperatur auf Ag(001)-Substraten hergestellten Proben wurden mit RHEED und AES auf ihr Wachstumsverhalten untersucht. Danach wächst Pd lagenweise und ohne Rekonstruktion in den ersten Monolagen auf. Eine gute Bedeckung des Eisens durch die Palladiumschichten konnte durch einen exponentiellen Abfall der Intensität des Fe LVV-Augerpeaks mit steigender Palladiumdicke festgestellt werden, wobei sich die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Pd zu 5.6 ML ergab.
AES-Messungen in [68] führen ebenfalls nach dem Vergleich mit verschiedenen theoretischen Modellen zu dem Schluß, daß beim Aufdampfen des Palladiums bei Raum-

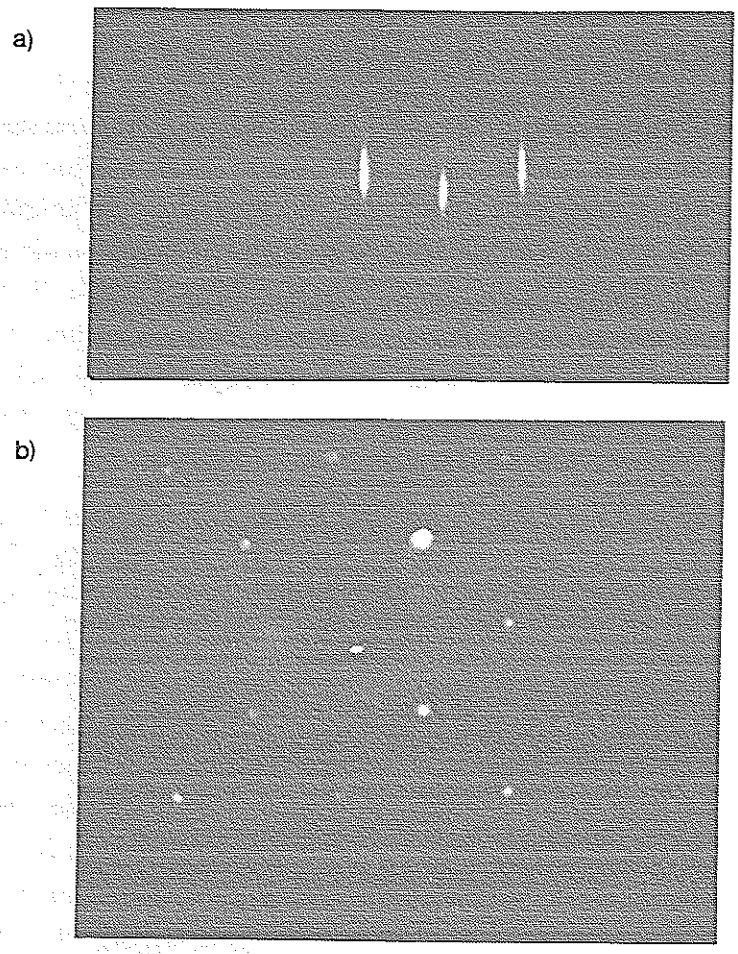


Abbildung 4.14: *Beugungsbilder von nicht mit Sauerstoff kontaminierten Filmen mit der Struktur:* $1ML\ ^{56}Fe/2\ ML\ ^{57}Fe/2\ nm\ ^{56}Fe/40\ nm\ Cr/MgO(100)$ *(ML = Monolage). a) RHEED:* $E_0 = 15$ keV *b) LEED:* $E_0 = 201$ eV

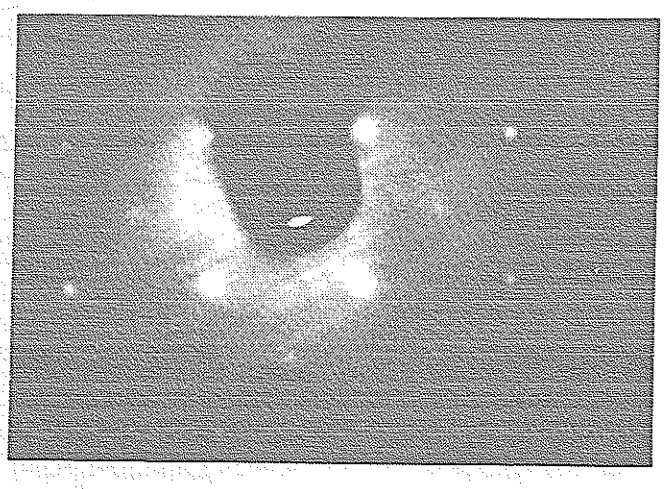


Abbildung 4.15: *Beugungsbild von* 5 *nm* $^{56}Fe/Cr/MgO(100)$, $E_0 = 223$ eV

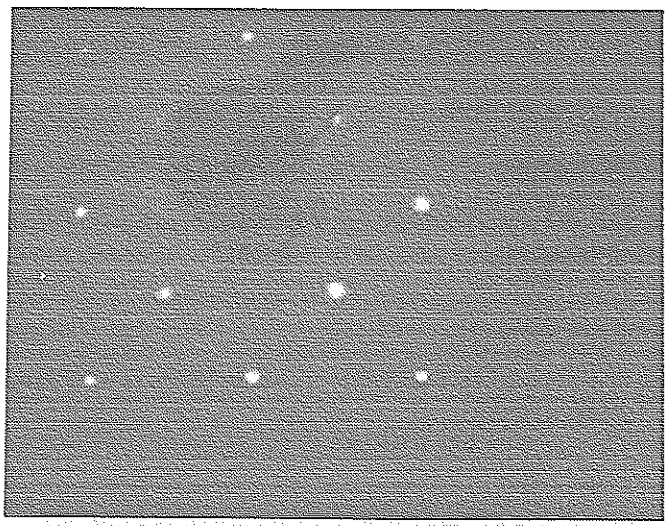
temperatur und einer Rate von 0.17 ML/Minute ein Lagenwachstum (bis 5 ML) vorliegt. Von „Knicken" in den Augerkurven, die ein Anzeichen für ein derartiges Wachstum sind, wird aber nicht berichtet. Nach der Deposition von einer Monolage Pd unterschied sich das bei 50.2 eV Primärenergie aufgenommene LEED-Beugungsmuster nicht von dem Muster der reinen Eisenoberfläche, nach 2 ML verloren die Reflexe an Intensität und während des Wachsens der dritten ML verschwanden die Spots und damit die langreichweitige Ordnung in der Ebene. Weil bei den ersten beiden Palladiumlagen keine Veränderung der Spotabstände gegenüber den Abständen beim reinen Fe registriert werden konnte, wurde vermutet, daß Pd die größere laterale Gitterkonstante des Eisens übernommen hat.

Die LEED-Aufnahmen in Abb. 4.16 dokumentieren ein ähnliches Verhalten wie das gerade beschriebene. Nach dem Aufdampfen[3] einer Monolage Pd auf die Fe(100)-p(1×1)-Oberfläche bei einer typischen Rate von $0.001 - 0.002$ nm/s und einer Substrattemperatur von ~ 25 °C ist ein klares, intensitätskräftiges (1×1)-Muster mit geringem Untergrund vorhanden. Ein Unterschied in den Spotbreiten und den gegenseitigen Reflexentfernungen ist gegenüber Abb. 4.14b) nicht feststellbar (Genauigkeit der Abstandsbestimmung mittels einer Computerroutine bestenfalls 3 %), so daß das Pd mit der um 4.3 % größeren Gitterkonstante aufzuwachsen scheint. Bei 2 ML Pd erkennt man immer noch deutlich die nicht verbreiterten Normalreflexe, wobei sich die Spotintensität auf Kosten des gestiegenen, inkohärent gestreuten Untergrundes verringert hat. Dieser Trend der abnehmenden Spotintensität und des steigenden inkohärenten Anteils setzt sich bis einschließlich 0.6 nm Palladiumdicke ($\sim$ 3 ML) fort, danach verschwindet das Beugungsmuster oder die Spots werden sehr verschwommen und bis zu fünfmal breiter.
Eine Reihe von LEED-Messungen legt nach [26] die Vermutung nahe, daß der kontinuierliche Anstieg des Untergrundes ohne das Erscheinen von Zusatzreflexen einen Hinweis auf das simultane Aufwachsen mehrerer Lagen liefern kann. Während beim Lagenwachstum nach Frank-van der Merwe die auf die Oberfläche treffenden Atome genügend mobil sind, um zu der unvollständig gefüllten darunterliegenden Lage zu wandern, ist beim idealen Multilagenwachstum nach Poisson die Mobilität verschwindend klein. Jedes Atom verweilt an der Oberflächenstelle, wo es auftrifft („stick where it hits"-Modell). Sobald nur ein Bruchteil einer Lage existiert, kann hierauf eine neue entstehen.

Die verwendete 3-Gitter-LEED-Optik ist zwar hervorragend zur Untersuchung zweidimensionaler Oberflächenstrukturen geeignet, aber aufgrund der Wellenlänge der Elektronen von etwa 0.1 nm sind nur solche Kristallite nachweisbar, die einen Durchmesser von ca. 10 nm besitzen und wenn sie mehr als $\sim$ 10 % der Oberfläche

[3]Das Pd wurde aus der e-gun verdampft.

a)



b)

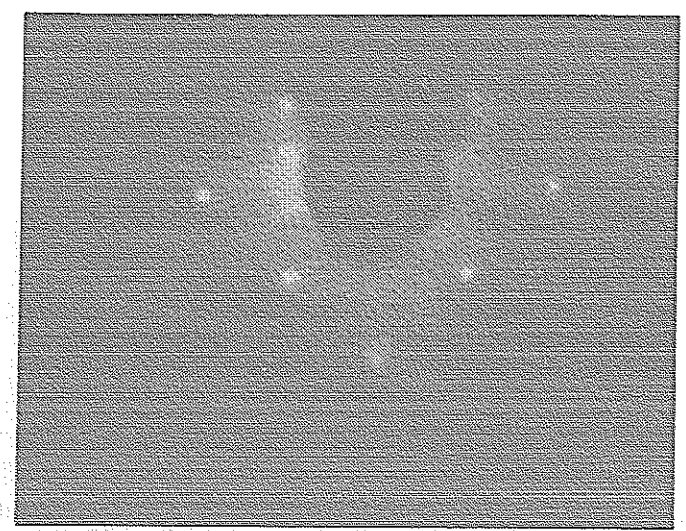


Abbildung 4.16: *LEED-Beugungsbilder von Pd auf Fe*(100)*:*
a) 1 *ML Pd,* $E_0 = 201$ eV
b) 2 *ML Pd,* $E_0 = 219$ eV
Die Angabe Monolage (ML) bezieht sich auf die Volumenwerte des Palladiums.

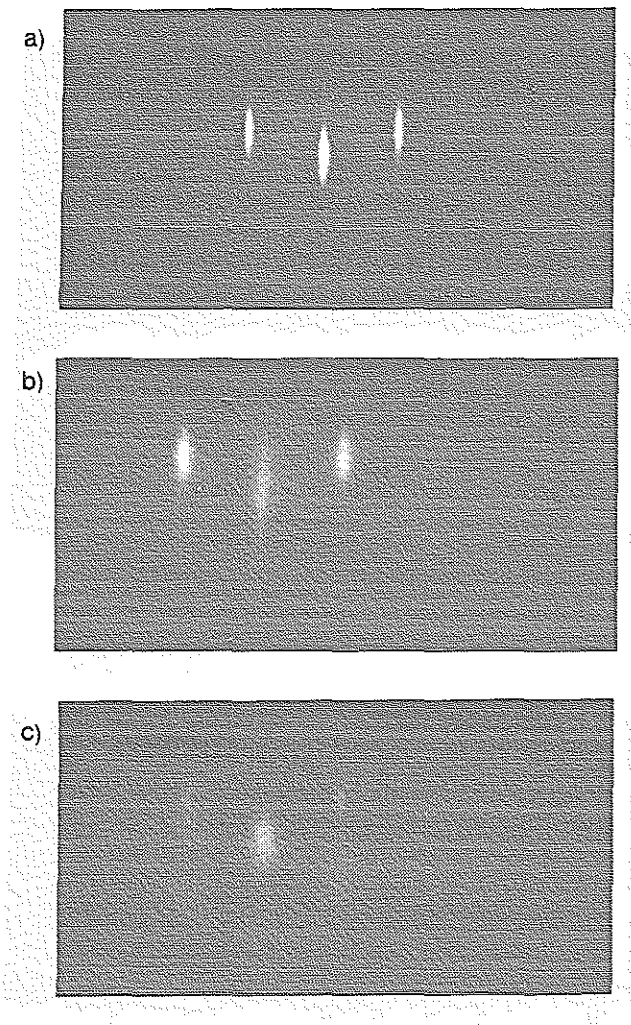


Abbildung 4.17: *RHEED-Beugungsbilder von Pd auf Fe*(100), $E_0 = 15$ keV*: a)* 1 *ML Pd b)* 2 *ML Pd c)* 3 *ML Pd*

bedecken. Über die Wachstumsmode müssen daher die weiteren zur Verfügung stehenden Analysemethoden Auskunft geben. Eine Unterscheidung zwischen einer Mode nach Frank-van der Merwe und einer mit simultanen Multilagen ist mit der AES oft schwer, ebenfalls bei kleinen Kristalliten mit hoher Oberflächendichte zwischen dem idealen Lagenwachstum und dem Wachsen nach Stranski-Krastanov [26].

Mittels RHEED können indes sowohl zweidimensionale als auch dreidimensionale Inselstrukturen bis hinab zu einer Größe von 1 nm registriert werden. In Abb. 4.17 sind einige RHEED-Aufnahmen wiedergegeben, die bei unterschiedlichen Pd-Bedeckungen auf Fe(100) entstanden. Nach dem Aufdampfen einer Palladiumlage ist die Oberfläche wie beim Eisen recht glatt, gekennzeichnet durch die 3 intensiven Spots auf einem Lauekreis und einem sehr geringen Untergrund. Nach 2 ML verblassen die Reflexe und ihre halbkreisförmige Anordnung wird aufgehoben.

Zusätzlich nimmt die Intensität des diffus gestreuten Beitrages zu. Schließlich existieren im Beugungsmuster nach 3 ML unmißverständliche Anzeichen für inselartige Gefüge an der Oberfläche. Beim weiteren Palladiumaufdampfen bis zur Enddicke von 1.5 nm stieg die Leuchtkraft der geometrisch angeordneten Reflexe stetig an, und es entstand ein LEED-ähnliches Beugungsmuster.

Der Fe(100)-Film wird gut von dem Pd abgedeckt, wie der rasche Intensitätsabfall der Eisen LMM-, LMV- und LVV-Augerpeaks bei 589, 645 und 700 eV mit zunehmender Palladiumdicke bewies. Der exponentielle Abfall der Fläche der LVV-Linie (Haupt-Augerlinie des Eisens) in den $N(E)$-Spektren wurde mit Hilfe der Formel [24]

$$I_{Fe}(d) = I_{Fe}(0) \exp\left(\frac{-d}{\lambda_i}\right) \tag{4.7}$$

ausgewertet. λ_i ist die mittlere freie Weglänge (oft auch imfp = inelastic mean free path genannt) der 700 eV Augerelektronen des Eisens in der Deckschicht aus Palladium. Nach Durchlaufen des Weges λ_i im Pd ist die Intensität der ursprünglich erzeugten Fe-Augerelektronen auf den 1/e-ten Teil gesunken. $I_{Fe}(d)$ ist der Flächeninhalt der LVV-Augerlinie des Eisens bei der mit dem Quarzmonitor gemessenen Palladiumdicke in d ML. Aus den Fits ergab sich eine mittlere freie Weglänge von 4.7 ML, die sogar um 33% kleiner als der theoretische Wert von 7 ML [7] ist. Der Gesamtfehler in der experimentellen Bestimmung von λ_i wird auf 20 – 30%, etwa 1 – 1.5 ML, geschätzt. Eine merkliche Diffusion von Eisen zur Oberfläche tritt nicht ein, da sonst ein geringerer Abfall hätte beobachtet werden müssen. Zusammen mit den durchgeführten Beugungsmustern ergibt sich das folgende Wachstumsverhalten des Palladiums auf Fe(100): Die erste Pd-Lage übernimmt die größere Gitterkonstante des Eisens und wächst **pseudomorph** auf. Ab der zweiten Lage setzt ein Inselwachstum ein, das bis zu 1.5 nm Palladiumdicke bestehen bleibt. Dies könnte von einer unterschiedlichen Beweglichkeit der Palladiumatome auf Pd im Gegensatz zur Mobilität von Pd auf Fe herrühren. Ebenfalls könnte die laterale Gitterkonstante zum Volumenwert hin relaxieren. Ein Lagenwachstum nach Frank-van der Merwe wird ausgeschlossen!

5 Magnetische Eigenschaften

Atomares Palladium besitzt 10 Elektronen außerhalb eines Krypton-artigen Elektronenrumpfes und weist mit seiner Konfiguration (Kr)$4d^{10}5s^0$ kein magnetisches Moment auf. Im metallischen Zustand ist indes das $4d$-Band aufgrund der Bildung des Leitungsbandes nicht vollständig gefüllt, und starke intraatomare Coulombwechselwirkungen zwischen den $4d$-Elektronen rufen eine große paramagnetische Suszeptibilität hervor [69]. Im Gegensatz zum isoelektronischen Ni setzt eine ferromagnetische Ordnung nicht ein. Wird die Suszeptibilität als

$$\chi = \frac{\chi_P}{1 - I\eta(\varepsilon_F)} \tag{5.1}$$

geschrieben, wobei I ein Maß für die Austauschwechselwirkung (Austauschintegral), $\eta(\varepsilon_F)$ die Zustandsdichte (DOS) der Elektronen am Ferminiveau und $\chi_P = 2\mu_B\eta(\varepsilon_F)$ die Paulisuszeptibilität bezeichnen [70, 71], so ergibt sich der Stoner-Verstärkungsfaktor $(1 - I\eta(\varepsilon_F))^{-1}$ wegen der großen Zustandsdichte und Austauschwechselwirkung zu ~ 10 [68, 72, 73]. Pd-Metall ist daher fast ein Ferromagnet. Bringt man Pd mit Fe in Kontakt, so kann der ferromagnetische Zustand erreicht werden. Durch geringe Eisenverunreinigungen im Bereich von Atomprozent bzw. in verdünnten Fe/Pd-Legierungen können Palladiumatome magnetisch polarisiert und „Riesenmomente“ oder Polarisationswolken erzeugt werden, deren Reichweite sich über viele Nachbarabstände erstreckt [70, 74, 75, 76].
Mit Hilfe der FLAPW-Methode (FLAPW = Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) wurden systematisch Monolagensysteme der $3d$-Übergangsmetalle auf Pd(001) untersucht [77, 78]. Die Untersuchungen führen zu dem Schluß, daß das Fe/Pd-System ferromagnetisch ist und daß das Eisen in den ersten beiden Pd-Lagen magnetische Momente von 0.32 und 0.17 μ_B induziert. Zusätzlich erhöht das Palladiumsubstrat das magnetische Moment im Eisen. In [79] wurden die elektronischen und magnetischen Eigenschaften an der Pd/Fe(001)-Grenzfläche berechnet, und es wurde auch dort eine ferromagnetische Polarisation von Pd-Schichten gefunden.

Eine Reihe von Berechnungen sagen eine ferromagnetische Ordnung des reinen Palladiummetalls bei einem um 5 – 6% expandierten Gitter vorher (s. [72] und Zitate darin), da die s-d-Hybridisierung meist empfindlich von der Gitterkonstanten abhängt. Experimentell zeigte sich bei Ag(100)/Pd(100)/Ag(100)- und

Au(100)/Pd(100)/Au(100)-Sandwichstrukturen zwar eine drastische Erhöhung in der Suszeptibilität, aber das Pd blieb paramagnetisch [80]. Ebenfalls konnte in [81] bei Pd auf Ag(100) die ferromagnetische Ordnung nicht bewiesen werden. Celinski und Mitarbeiter [67] konnten Palladium mit einem expandierten Gitter von 5.1 % auf Fe(001) herstellen. Anschließend wurden die Fe/Pd-, Pd/Fe- und Fe/Pd/Fe-Schichtstrukturen mittels FMR (Ferromagnetic Resonance) und BLS (Brillouin Light Scattering) auf ihr magnetisches Verhalten hin untersucht. Bis zu 4 ML Pd sind demzufolge in den Fe/Pd/Fe-Dreifachschichten magnetisch, eine zusätzliche Palladiumlage zerstörte den Ferromagnetismus im Pd.
In [68] wurde die spinpolarisierte elektronische Struktur von 1 – 4 ML Pd auf Fe(100) studiert und die gemessenen Photoemissionsspektren mit ab-initio FLAPW-Bandstrukturrechnungen verglichen. Danach ist eine Monolage Pd auf Fe(100) ferromagnetisch geordnet. Nicht die laterale Pd/Pd-Hybridisierung, sondern die senkrechte Pd4*d*/Fe3*d*-Hybridisierung wird dafür verantwortlich gemacht, so daß die gesamte Pd/Fe-Grenzfläche als neues Material mit neuen Eigenschaften angesehen werden kann.

5.1 Abstandsabhängige Hyperfeinwechselwirkungen

Bei den oben genannten Untersuchungen wurden hauptsächlich die Änderungen der magnetischen und elektronischen Beschaffenheit des Palladiums, wenn es mit Eisen in Berührung kommt, erörtert. Im Gegensatz dazu steht in der vorliegenden Arbeit die Modifizierung der Eiseneigenschaften im Vordergrund. Speziell wird der Einfluß des Pd lagenweise in das Fe hinein verfolgt. Dabei wird im Rahmen der experimentellen Meßgenauigkeit auch geklärt, wann das Eisen seine Volumenwerte wieder einnimmt und die Existenz des Palladiums nicht mehr „spürt". Die Beantwortung solcher Fragen ist möglich, da die ^{57}Fe-CEMS-Methode Monolagenauflösung besitzt und durch die Fortschritte in Bandstrukturrechnungen u.a. Spin- und Ladungsdichten, magnetische Momente und Hyperfeinfelder vorhergesagt werden können [82, 83]. Beispielsweise zeigen die Berechnungen für die freie Fe-Oberfläche an einem aus 7 Lagen mit (001)-orientiertem Eisen bestehenden Schichtsystem [82, 83], daß aufgrund der Aufhebung der Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche 3*d*-Zustände in der Zustandsdichte erscheinen, die im Volumen nicht vorhanden sind. Das Hyperfeinfeld B_{Hf} ist in der Oberflächenlage, verglichen mit dem Volumenwert, verringert, das magnetische Moment μ demgegenüber erhöht (s. Abb. 5.1). Bereits wenige Monolagen von der Oberfläche entfernt werden die jeweiligen bulk-Werte wieder erreicht. Im Volumen sind B_{Hf} und μ durch den gleichen, konstanten Proportionalitätsfaktor linear miteinander verknüpft. In Oberflächennähe bzw. an Grenzflächen ist aber nur

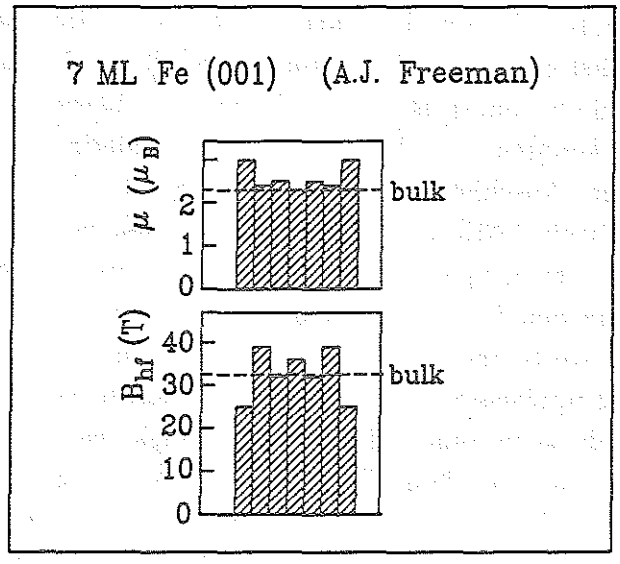


Abbildung 5.1: *Hyperfeinfeld B_{Hf} und magnetisches Moment μ der freien Fe(001)-Oberfläche nach Berechnungen in* [82] *an einer 7 ML dicken Eisenschicht.*

noch in derselben Monolage die Proportionalität gewährleistet, da die Polarisation der Leitungselektronen und das damit verknüpfte Feld B_{ce} ihre Vorzeichen ändern. Während jedoch B_{ce} zum Hyperfeinfeld B_{Hf} einen großen Beitrag liefert, ist sein Anteil am magnetischen Moment μ von untergeordneter Bedeutung.

Experimentell bestätigen ^{57}Fe-CEMS-Messungen an den Grenzflächen von Fe mit Cr [40, 84], Gd, Y [40, 85], W und Ag [86] eine Abweichung des Eisen-Hyperfeinfeldes in Grenzflächennähe von den Feldwerten im Volumen. In Abb. 5.2 ist die Abhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes von der Entfernung zur Grenzfläche für Cr/Fe(110), Y/Fe(110) und Gd/Fe(110) dargestellt [40]. Bei diesen Systemen folgt nach einer ausgeprägten Erniedrigung des Feldes in der ersten Fe-Monolage (ML) ein lokales Maximum in der zweiten bzw. dritten Lage. Hiernach nähert sich B_{Hf} materialspezifisch dem Volumenwert. Bei der Cr/Fe-Grenzfläche klingt die Abweichung vom bulk-Wert innerhalb von ~ 4 ML ab. Dieses Verhalten reproduzierten auch LMTO-Bandstrukturrechnungen (LMTO = Linear Muffin Tin Orbital)[84]. Im Fall der Y/Fe- und Gd/Fe-Grenzfläche ist die Störung des Hyperfeinfeldes in das Eisen hinein mit 12 bzw. 18 ML wesentlich größer. Die lange Reichweite beim Gd, das kristallographisch dem Y äquivalent ist, wurde auf das große $4f$-Spinmoment von 7 μ_B und der damit verbundenen Polarisation von Leitungselektronen an der Grenzfläche zurückgeführt.

^{57}Fe-Mößbauerspektroskopien am Pd/Fe-System wurden bisher hauptsächlich an Legierungen durchgeführt. Dabei wurden nicht nur kleinere [88], sondern auch größere [89] Hyperfeinfelder als das α-Fe-Volumenfeld gemessen. In [90] wurden texturierte

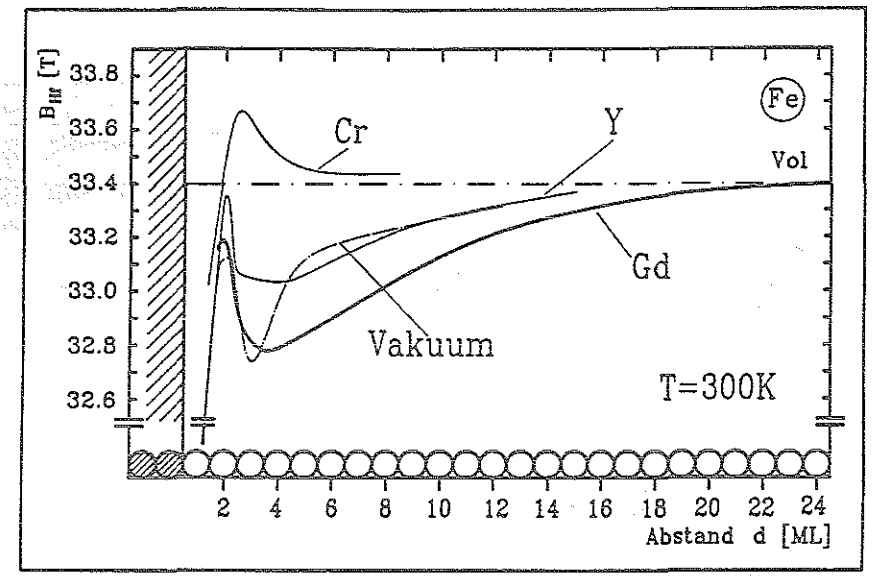


Abbildung 5.2: *Abhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes B_{Hf} im Eisen von der Entfernung zur Grenzfläche mit Cr, Y und Gd. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die experimentellen Resultate* [40], *die gestrichelte Linie gibt Daten für die freie Fe*(110)*-Oberfläche wieder* [87].

Multischichten von ^{56}Fe und ^{57}Fe auf Mylarfolien hergestellt und mit $\sim$ 20 nm Pd abgedeckt. Untersuchungen in Transmissionsgeometrie ergaben für die Eisenatome, die sich direkt an der Pd/Fe-Grenzfläche befanden, bei $T = 4.2$ K ein geringfügig kleineres Feld als im Volumen, und für $T = 300$ K wurde ein paramagnetisches Verhalten festgestellt. Bei den hier präparierten epitaktischen Schichten auf MgO(100) mit nur einer Pd/Fe-Grenzfläche konnte im Gegensatz dazu der 1. Eisenlage kein Paramagnetismus zugeordnet werden.

Die Hyperfeinwechselwirkungen an der Pd/Fe(100)-Grenzfläche können mit dem in Abb. 4.2 auf Seite 40 vorgestellten und in Abb. 5.3 noch einmal wiedergegebenen Probenaufbau gemessen werden. Durch Variation der d Monolagen dicken ^{56}Fe-Schicht wird die 2 ML dünne Sondenlage aus ^{57}Fe zur Grenzfläche bewegt oder von ihr entfernt. Dadurch können wegen des guten epitaktischen Wachstums der Schichten die Hyperfeinwechselwirkungen Lage für Lage als Funktion des Abstandes von der Grenzfläche bestimmt werden. Direkt nach der Präparation wurden die Proben in-situ mit Hilfe des Mößbaereffektes gemessen. Einige CEMS-Spektren, die mit der Sondenlagentechnik erhalten wurden, sind in der Abb. 5.3 zu sehen. Dargestellt ist die zum Untergrund (100 %) relativ gemessene Intensität in % in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Mößbauerquelle in mm/s. Bei einer Dicke d von 4 ML ^{56}Fe liefert die ^{57}Fe-Sonde ein für α-Eisen typisches, aufgespaltenes Sechsli-

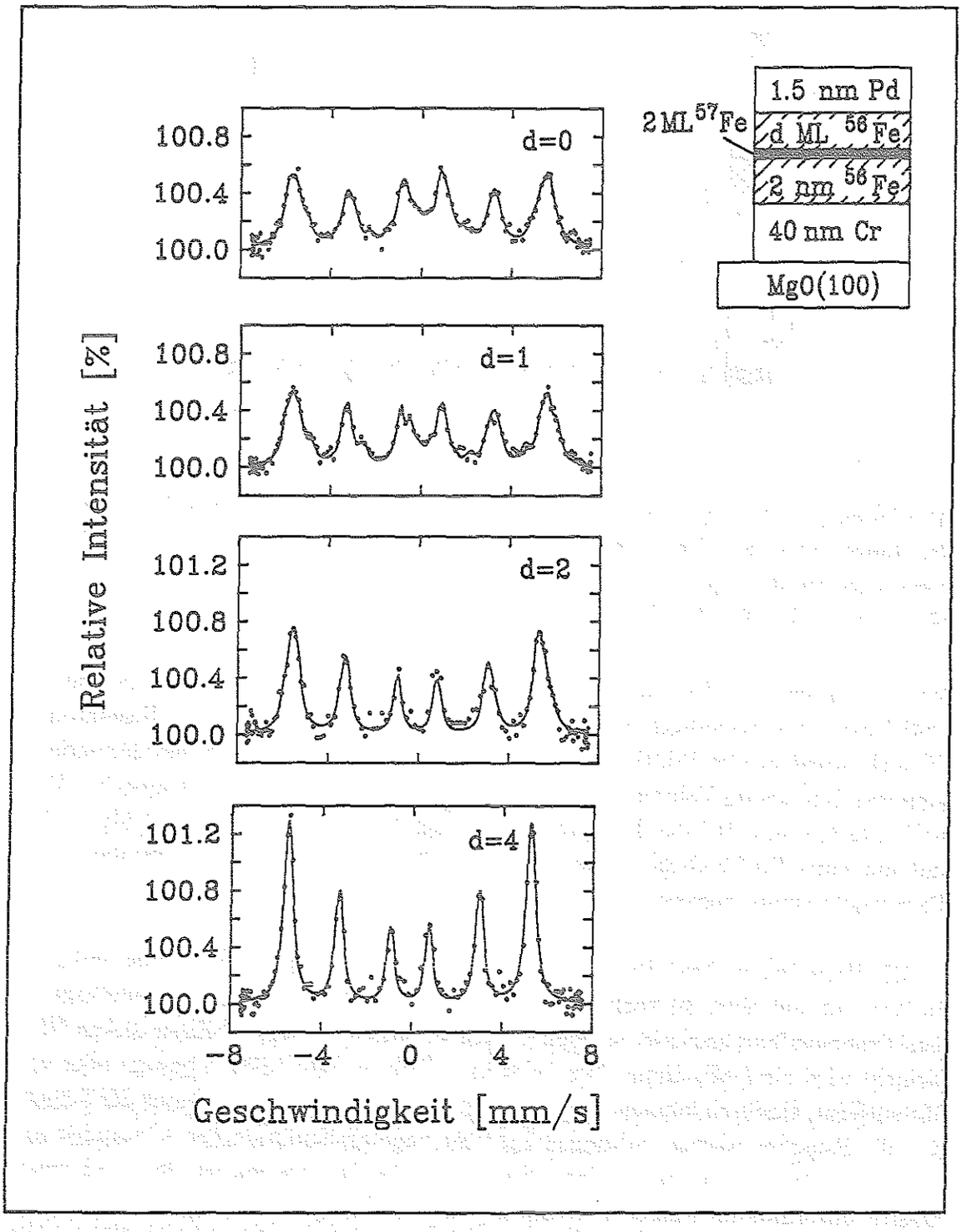


Abbildung 5.3: *Mößbauerspektren einer 2 ML dünnen* ^{57}Fe-*Sondenlage bei verschiedenen Abständen d [ML] von der Pd/Fe*(100)*-Grenzfläche* ($T = 300$ *K*).

nienspektrum mit leicht verbreiterten Linien ($\Gamma \sim 0.32$ mm/s). Ist die Sonde näher an der Grenzfläche positioniert, wie dies bei $d = 0, 1$ und 2 ML der Fall ist, so erscheinen deutlich zusätzliche Strukturen, die durch eine andere Umgebung der ^{57}Fe-Kerne hervorgerufen werden. Die dominante Wechselwirkung bleibt die magnetische Hyperfeinaufspaltung. Einer bestimmten Position eines ^{57}Fe-Atoms innerhalb des magnetischen Verbandes der Palladium- und der anderen Eisenatome entspricht genau ein magnetisch aufgespaltenes Spektrum aus 6 Linien. Diese können mit der Lorentzform angenähert werden, da bei CEMS die Bedingung des dünnen Absorbers erfüllt ist. Die Gesamtheit der eingenommenen unterschiedlichen Positionen der ^{57}Fe-Atome in der Probe erzeugt das gemessene Spektrum, das sich aus diskreten Teilspektren zusammensetzt. Gibt es allerdings sehr viele verschiedene ^{57}Fe-Anordnungsmöglichkeiten, wie etwa in Pd/Fe-Legierungen, sind experimentell die diskreten Subspektren nicht mehr trennbar. In dieser Situation können die kontinuierlichen magnetischen Hyperfeinfeldverteilungen mit den Methoden in [91, 92] ausgewertet werden.

Alle Mößbauerspektren in der vorliegenden Arbeit konnten durch die Superposition von diskreten Subspektren angepaßt werden, unter der Annahme, daß den individuellen Fe-Lagen ein diskretes Hyperfeinfeld zugeordnet ist. D.h., es liegt nur eine geringe Anzahl von unterschiedlichen ^{57}Fe-Konfigurationen vor. Weit weg von der Pd/Fe-Grenzfläche ($d = 6$) reichten 2 Teilspektren mit fast unverbreiterten Linien ($\Gamma \sim 0.29$ mm/s) zur vollständigen Anpassung aus, direkt an der Grenzfläche mußten je nach epitaktischer Probenqualität bis zu 6 oder 7 Teilspektren eingesetzt werden. Dies liegt daran, daß in einer größeren Entfernung von der Grenzfläche das ^{57}Fe nur von anderen Eisenatomen umgeben ist. An der Grenzfläche können demgegenüber aber auch noch diverse Stufen- und Kantenpositionen (Grenzflächenrauhigkeit) mit einer unterschiedlichen Anzahl von Pd-Nachbarn eingenommen werden, die zusätzliche Subspektren erzeugen. Das sehr einfache Modell der Pd/Fe-Grenzfläche in Abb. 5.4 verdeutlicht dies.

Bei den Fits der gemessenen Spektren wurden für die Teilspektren die Parameter Magnetische Hyperfeinaufspaltung, Verhältnis der relativen Linienintensitäten, Linienbreite, Isomerieverschiebung und Flächenanteil variiert. Der Flächenanteil eines Subspektrums ist der Anzahl der ^{57}Fe-Kerne direkt proportional, die dieses Spektrum hervorbringen. Durch diesen Parameter kann daher die relative Häufigkeit der vorkommenden, verschiedenen ^{57}Fe-Anordnungen angegeben werden. Bei dem vorliegenden guten Lagenwachstum des Eisens ist es möglich, die Dicke der ^{57}Fe-Schicht, die für ein Teilspektrum verantwortlich ist, zu bestimmen und mit dem Schichtaufbau der Probe zu vergleichen. Bei einer d Monolagen dicken ^{56}Fe-Schicht sollten alle Atome der 2 ML dünnen ^{57}Fe-Sonde idealerweise $(d+1)$ bzw. $(d+2)$ ML von der

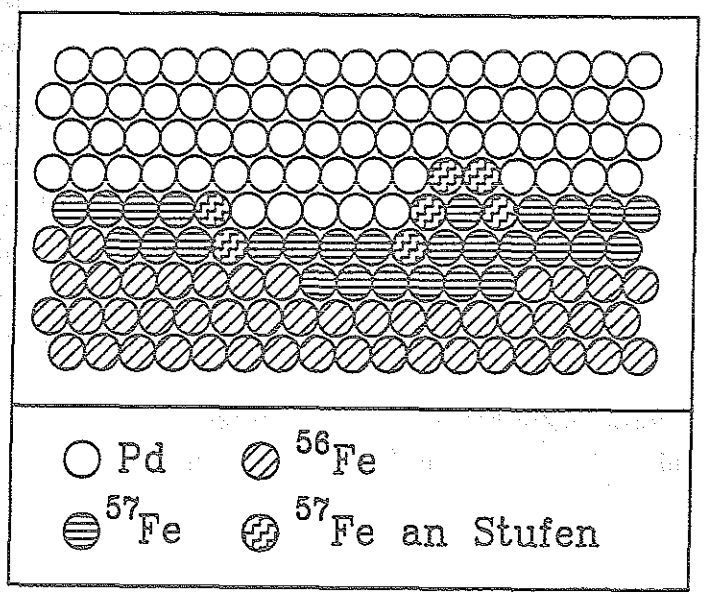


Abbildung 5.4: *Einfaches Modell einer scharf definierten Pd/Fe-Grenzfläche mit einer möglichen Anordnung der* ^{57}Fe*-Atome.*

Grenzfläche entfernt positioniert sein und Spektren mit je 50% Flächenanteil hervorrufen. In dieser Art lassen sich mit einem sehr geringen Fehler Mößbauerspektren mit schmalen Linien fitten. Die Anpassung eines Sechslinienspektrums von Volumen-α-Eisen bei Raumtemperatur ergibt beispielsweise ein Hyperfeinfeld B_{Hf} von 33.4 T mit einer Ungenauigkeit von ≤ 0.05 T.

In Grenzflächennähe ist der Fehler in der Bestimmung der Hyperfeinfeldwerte bei den Teilspektren größer als 0.05 T, da durch die vorhandenen ähnlichen Konfigurationsmöglichkeiten der ^{57}Fe-Atome breitere Linien erzeugt werden und die einzelnen Subspektren mit vergleichbar großen Hyperfeinfeldaufspaltungen nahe beieinander liegen. Entsprechend der epitaktischen Qualität der Schichtstrukturen und der Meßzeit für die Spektren liegt der Fehler bei $\pm(0.1 - 1)$ T. Zur guten Anpassung der experimentellen Daten wurden zumeist $3 - 4$ magnetisch aufgespaltene Teilspektren mit relativen Flächenintensitäten von je $13 - 35\%$ benötigt. Die ^{57}Fe-Sondenatome sind daher nicht in nur 2 Monolagen angeordnet, sondern im wesentlichen noch über 2 weitere ML verteilt. Die Rauhigkeit der Schichten bei der Probenherstellung dürfte demnach in der gleichen Größenordnung von 2 ML liegen und entspricht den Ergebnissen über die Oberflächenrauhigkeit aus den RHEED-Messungen. Durch die Herstellung einer Vielzahl von Proben, in denen die ^{57}Fe-Sonde jeweils um 1 ML weiter entfernt von der Grenzfläche positioniert wurde, konnte eine Reihe von Hyperfeinfelddaten erhalten werden. Dadurch konnten die Felder den einzelnen Lagen zugeordnet und der experimentelle Fehler in der

Hyperfeinfeldbestimmung verringert werden. Zusätzlich wurden nach dem in [93] aufgeführten Formalismus aus den experimentellen B_{Hf}-Daten Hyperfeinfeldverteilungen und daraus diskrete Werte für die Hyperfeinfelder der korrespondierenden Eisenlagen berechnet. Die so gewonnen Werte stimmten quantitativ mit denen überein, die nach dem obigen Verfahren erhalten wurden.

Lediglich bei der direkt an der Grenzfläche positionierten ^{57}Fe-Sondenlage konnte auch eine geringe Quadrupolaufspaltung beobachtet werden. Sie kommt durch die verschiedenen Ladungen des Palladiums und des Eisens sowie Störungen in der Kristallsymmetrie aufgrund der nicht unerheblichen Gitterfehlanpassung zustande. Die Werte der Quadrupolaufspaltung lagen dabei mit nicht signifikantem Trend zwischen $eQV_{zz}/4 = -0.08$ und $+0.03$ mm/s. Zusätzlich traten bei den Messungen mit den ^{57}Fe-Sonden an der Grenzfläche zwei weitere, verbreiterte Spektren ($\Gamma \approx 0.33$ – 0.4 mm/s) mit $B_{Hf} \approx 15$ T (Flächenanteil $\approx 10\%$) und $B_{Hf} \approx 26$ T (Flächenanteil $\approx 5\%$) auf, die vermutlich mit ^{57}Fe-Atomen an unterschiedlichen Stufen und Kantenpositionen korrelliert sind. Ein weiteres Teilspektrum mit $B_{Hf} \approx 5$ T (Flächenanteil $\approx 6\%$), das nur in Proben mit $d = 0$ ML auftrat, könnte auf eine geringfügige Fe-Pd Interdiffusion hindeuten. Wenn die Sondenlage nur 1 ML tiefer eingebaut wurde, sank der Flächenanteil dieser Zusatzspektren erheblich, so daß die Grenzfläche scharf definiert ist. Außerdem fand eine Interdiffusion von ^{56}Fe und ^{57}Fe nicht statt, da eine Änderung der ^{56}Fe-Schicht um $\Delta d = 1$ ML eindeutig verschiedene Spektren produzierte. Bei einer Interdiffusion entstünden nach einer solch geringfügigen Variation des Sondenabstandes gleiche Spektren.

5.1.1 Oszillation des magnetischen Hyperfeinfeldes

Die Abb. 5.5 zeigt die Ergebnisse für die Isomerieverschiebung IS und das magnetische Hyperfeinfeld B_{Hf} im Eisen als Funktion des Abstandes zur Grenzfläche. Die Daten der Isomerieverschiebung beziehen sich dabei auf α-Fe. Das Hyperfeinfeld B_{Hf} weist in der zweiten Eisenlage mit betragsmäßig etwa 37.4 T eine Erhöhung um 12% gegenüber dem Wert im Eisenvolumen auf! Innerhalb von 8 – 10 Monolagen klingt dieser Effekt in einer gedämpften, oszillatorischen Weise auf den Volumenwert ab. Diese Erhöhung ist wesentlich größer als der Anstieg in ähnlichen Messungen bei Cr/Fe-, Y/Fe- und Gd/Fe-Schichtstrukturen [40, 85]. Dort beträgt die Zunahme nur etwa 2% des Feldwertes im Volumen. Die hier beobachtete Erhöhung von B_{Hf} und der gedämpfte Oszillationsverlauf zum Volumenwert hin konnte durch kürzlich durchgeführte Bandstrukturrechnungen bestätigt werden. Die Resultate dieser Berechnungen bei $T = 0$ K werden in dem Kapitel über die temperaturabhängigen Mößbauermessungen vorgestellt.

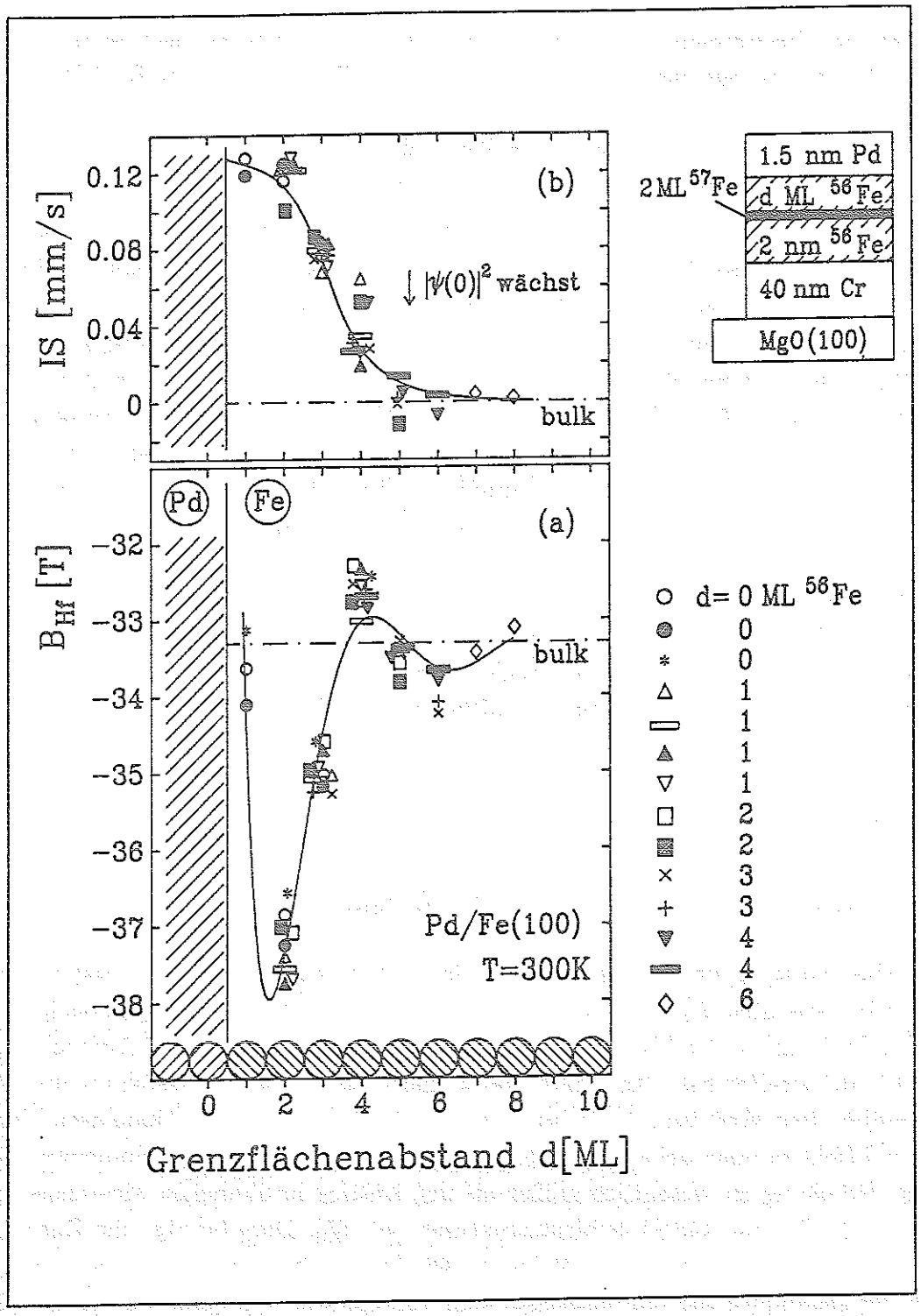


Abbildung 5.5: *Abhängigkeit der Hyperfeinwechselwirkungen vom Abstand zur Pd/Fe(100)-Grenzfläche bei $T = 300$ K:*
a) magnetisches Hyperfeinfeld
b) Isomerieverschiebung relativ zu α-Fe.

Um die Ursache für den Verlauf von B_{Hf} in Abb. 5.5a) zu klären, wurden die experimentellen Hyperfeinfeldwerte phänomenologisch durch die Superposition eines kurzreichweitigen, exponentiell mit dem Abstand zur Grenzfläche abfallenden Terms und eines langreichweitigen, oszillierenden Terms angepaßt:

$$B_{Hf} = B_{bulk} + \alpha \cdot \exp(-d/\delta) + \beta \cdot \cos(2\pi d/\Lambda)/d^2 \qquad (5.2)$$

Die Abstandsgröße d ist in Monolagen Eisendicke anzugeben und beträgt bei Fe(100) ein ganzzahliges Vielfaches von 0.143 nm. Als Fitparameter ergaben sich: $B_{bulk} = -33.3$ T, $\alpha = -4.2$ T, $\delta = 1.65$ ML, $\beta = 12.2$ T·ML^2 und $\Lambda = 4.43$ ML. Der Wert für δ liegt mit 1.65 ML, entsprechend 0.24 nm, in der gleichen Größenordnung wie bei der Untersuchung der Spinwellenparameter b an den Grenzflächen von Eisen mit anderen $4d$-Metallen. Im System Y/Fe(110) ergab sich δ zu 1.3 ML (0.26 nm) [85], bei Ag/Fe(100) zu 1.5 ML (0.21 nm) [86]. Diese Spinwellenparameter, die Aussagen über die lokale Austauschwechselwirkung zulassen, zeigten ebenfalls eine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche. Der kurzreichweitige Exponentialterm in Gl. 5.2 könnte daher eine direkte Hybridisierung der Pd$4d$/Fe$3d$-Zustände im Grenzflächenbereich widerspiegeln. Diese Aussage steht auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an den Grenzflächen von Fe mit Cr und Gd [85], die andeuten, daß sich die Reichweite dieser Wechselwirkung von den $3d$- über die $4d$- zu den $5d$-Metallen vergrößert.

Der langreichweitige, RKKY-artige[1] Term in Gl. 5.2, der wegen der Zweidimensionalität des Pd/Fe-Monolagensystems nicht von $1/d^3$ sondern von $1/d^2$ abhängt, erinnert an den Problemkreis der Austauschkopplung [94, 95, 96] zweier ferromagnetischer Schichten über eine dünne nicht magnetische Zwischenschicht. Diese Kopplung beinhaltet die Austauschwechselwirkung lokaler magnetischer Momente über die delokalisierten Leitungselektronen der Zwischenschicht. Sie stellt das magnetische Gegenstück zu den Wechselwirkungen von Fremdatomen in einem Festkörper dar, die zu Änderungen in der Elektronen- und Ladungsdichte mit oszillatorischem Charakter führen (Friedeloszillationen). Quantitativ kann die Zwischenschichtkopplung in Form der Austauschenergie E pro Grenzflächeneinheit angegeben werden [97, 98]:

$$E = -2A_{12} \frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2}{|\vec{M}_1| \cdot |\vec{M}_2|} \qquad (5.3)$$

$\vec{M}_1$ und $\vec{M}_2$ kennzeichnen die Magnetisierungen der Teilschichten, A_{12} die Kopplungsstärke. Im Falle einer ferromagnetischen Kopplung gilt $A_{12} > 0$, im Falle einer antiferromagnetischen $A_{12} < 0$. Experimentell konnte u.a. im Fe/Cr/Fe-System eine oszillatorische, magnetische Kopplung nachgewiesen werden [99, 100].

[1] Die RKKY-Wechselwirkung wurde von Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida eingeführt.

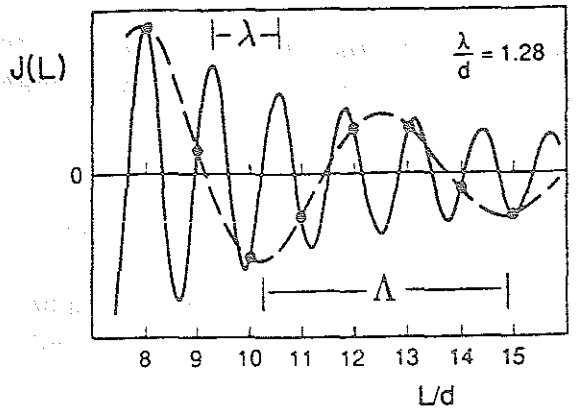


Abbildung 5.6: *Aliasing-Effekt nach* [101]*:*
Durchgezogene Kurve: Hypothetische Kopplungsfunktion $J(L)$, die sich nach der RKKY-Theorie ergibt. L bezeichnet die Schichtdicke.
Gestrichelte Kurve: Im Experiment gemessene Kopplungsfunktion für den Fall $L = nd$. d ist die Dicke einer Monolage, n eine natürliche Zahl.

Den experimentell bestimmten Oszillationswellenlängen Λ_n sind in der RKKY-Theorie bestimmte Entfernungen Q_n an der Fermi-Fläche des Zwischenlagenmaterials zugeordnet. Dabei muß jedoch der „aliasing"-Effekt berücksichtigt werden [101], der durch die diskrete Struktur des Atomgitters auftritt. Das Zustandekommen dieses Effektes wird aus der Abb. 5.6 ersichtlich, in der eine hypothetische Kopplungsfunktion $J(L)$ abgebildet ist. Ist die Wellenlänge $\lambda = 2\pi/Q$ von $J(L)$ kleiner als der doppelte Monolagenabstand $2d$, in der Zeichnung $\lambda = 1.28 \cdot d$, so täuscht die Messung von $J(L)$ an den diskreten Monolagenabständen $L = nd$ eine vergrößerte Wellenlänge vor. Diesem „discrete sampling" im Realraum entspricht im reziproken Raum das „aliasing". Da

$$J(nd) \sim \cos[Qnd] = \cos\left[(Q + \frac{2\pi}{d}m)nd\right] \quad , \tag{5.4}$$

ist Q nur bis auf einen beliebigen Gittervektor $G = (2\pi/d)m$ (m ganze Zahl) festgelegt, der in Richtung der Schichtnormalen liegt. Der Addition bzw. Subtraktion eines reziproken Gittervektors entspricht dann eine Änderung der Oszillationsperiode.

Das magnetische Hyperfeinfeld B_{Hf} in den CEMS-Messungen ist durch die Magnetisierungsdichte am Kernort der ^{57}Fe-Atome gegeben. Diese Atome befinden sich auf ganz bestimmten Gitterpositionen, so daß die Spin-Polarisation der Leitungselektronen experimentell nur lagenweise abgetastet wird. Verglichen mit den typischen RKKY-Wellenlängen scheint die aus Gl. 5.2 ermittelte Wellenlänge $\Lambda = 4.43$ ML zu groß zu sein und wird wegen des „discrete sampling" korrigiert. Mit der Beziehung

$$\lambda = \left|\frac{\Lambda}{n\Lambda - 1}\right| \quad n = 0, 1, 2, \ldots \quad , \tag{5.5}$$

die bevorzugt mit $n = 1$ benutzt werden sollte [101], ergibt sich die reale Wellenlänge $\lambda_{n=1}$ zu 1.29 ML (0.185 nm). Hieraus erhält man $Q = 2\pi/\lambda = 3.40\text{Å}^{-1}$. Sucht man nach einem korrespondierenden Abstand $Q = 2|\vec{k}_F|$ an der Fermi-Oberfläche von ferromagnetischem Eisen, so muß beachtet werden [95, 96], daß Q in Richtung der Schichtnormalen liegt und an seinen stationären Endpunkten die Gruppengeschwindigkeiten antiparallel zueinander stehen. Ein Fermi-Vektor mit $|\vec{k}_F| \approx 1.65\text{Å}^{-1}$, der zu dem experimentellen Wert von $|\vec{k}_F| = 1.70\text{Å}^{-1}$ gut paßt, existiert nach Bandstrukturrechnungen [102, 103] tatsächlich und verläuft wegen der (100)-Orientierung der Eisenfilme parallel zur $\Gamma - H$ Richtung. Dieses Resultat legt die Vermutung nahe, daß die Oszillation des magnetischen Hyperfeinfeldes durch eine Spin-Polarisation der delokalisierten Leitungselektronen des Eisens zustande kommt. Es muß jedoch an dieser Stelle betont werden, daß der RKKY-ähnliche Term in Gl. 5.2 strenggenommen nur eine asymptotische Näherung für $d \geq 5 - 6$ Monolagen darstellt [104]. Überdies ist die Fermi-Oberfläche vom ferromagnetischen Eisen recht komplex, und es sind noch weitere Vektoren vorhanden, die zu einer Überlagerung von verschiedenen Spin-Dichteoszillationen mit unterschiedlichen Wellenlängen und Amplituden führen sollten.

Prinzipiell vermutet man für die Isomerieverschiebung ebenfalls einen abstandsabhängigen Oszillationsverlauf. Wie jedoch die Abb. 5.5b) zeigt, konnten Friedeloszillationen innerhalb der Meßgenauigkeit und der Streuung der Meßpunkte nicht registriert werden. Die Isomerieverschiebung strebt vielmehr bzgl. des Volumenwertes stetig positivere Werte an, je näher sich die ^{57}Fe-Sonde an der Grenzfläche befindet. Demnach folgt sie dem Trend, der von Pd/Fe-Legierungen erwartet wird [105]. Dieses Verhalten folgt auch aus den verschieden großen Elektronegativitätswerten von Fe und Pd. Da das Pd ($\varepsilon = 2.2$) elektronegativer als das Fe ($\varepsilon = 1.8$) ist, werden Elektronen im Grenzflächenbereich zu den Palladiumatomen hingezogen. Wenn die Anzahl der Pd-Nachbarn vergrößert wird, nimmt die Dichte der s-Elektronen am Kernort der ^{57}Fe-Atome ab, und wegen der Reduzierung von $|\psi(0)|^2_{\text{Absorber}}$ steigt die Isomerieverschiebung $IS \sim |\psi(0)|^2_{\text{Quelle}} - |\psi(0)|^2_{\text{Absorber}}$ an.

Zusammengefaßt zeigt das magnetische Hyperfeinfeld B_{Hf} im Eisen einen oszillatorischen Verlauf in Abhängigkeit vom Abstand zur Pd/Fe(100)-Grenzfläche. Dieser Effekt ist im Vergleich zu anderen Grenzflächensystemen mit Fe-Teilschichten wesentlich ausgeprägter. Die Hyperfeinfelddaten können phänomenologisch durch die Superposition eines mit dem Grenzflächenabstand abfallenden Terms und eines RKKY-artigen Terms beschrieben werden. Der kurzreichweitige Exponentialterm ist vermutlich das Ergebnis der Hybridisierung der Pd4d/Fe3d-Wellenfunktionen, der Oszillationsterm das Resultat einer alternierenden Spin-Polarisation der Leitungselektronen im Eisen.

5.2 Temperaturabhängige CEMS-Messungen

Bandstrukturberechnungen bei endlichen Temperaturen befinden sich noch im Anfangsstadium. Bei $T = 0$ können aber u.a. magnetische Momente und Hyperfeinfelder vorhergesagt werden. Eine experimentelle Bestätigung derartiger Berechnungen ist mit Hilfe von CEMS möglich, indem die Temperaturabhängigkeiten der Hyperfeinwechselwirkungen gemessen und die gewonnenen Daten anschließend auf $T = 0$ K extrapoliert werden.
Während die konstante Proportionalität zwischen B_{Hf} und μ an Grenzflächen nicht mehr gegeben ist, gilt sie jedoch weiterhin für deren Temperaturabhängigkeit [106]. Das Temperaturverhalten der Magnetisierung M und des Hyperfeinfeldes B_{Hf} ist bei $T < T_C/3$, T_C = Curie-Temperatur, durch die Anregung von Spinwellen bestimmt und gehorcht dem Bloch'schen Spinwellengesetz mit dem bekannten $T^{3/2}$-Verlauf [107]:

$$\frac{\Delta M}{M(0)} \equiv \frac{M(0) - M(T)}{M(0)} = \frac{\Delta B_{Hf}}{B_{Hf}(0)} = b \cdot T^{3/2} \tag{5.6}$$

Ein solcher Verlauf wird im Experiment bei dünnen magnetischen Schichten zumeist bestätigt. Wird B_{Hf} mit der ^{57}Fe-Sondenlagentechnik in verschiedenen Entfernungen zur Grenzfläche gemessen, können Angaben zum Spinwellenparameter b und zu der über $b \sim J^{-3/2}$ [108] korrelierten Austauschkopplung J gemacht werden. Dadurch erhält man die Gelegenheit, grenzflächeninduzierte Variationen der Kopplungsstärke lagenweise zu messen.

Die temperaturabhängigen CEMS-Messungen an den Pd/Fe(100)-Proben wurden ex-situ in der in [40] genau beschriebenen CEMS-Anlage durchgeführt, die eine thermisch gut isolierte Abkühlvorrichtung besitzt. Der Winkel zwischen Einfallsrichtung der γ-Quanten und der Normalen auf die Probenoberfläche beträgt in dieser Apparatur 5°, d.h. nahezu senkrechter Einfall. Vor dem Ausschleusen der im UHV hergestellten und gegen Oxidation empfindlichen Schichtstrukturen wurde eine inerte Schutzschicht aus 4 – 5 nm Al aufgebracht. Die so geschützten Proben konnten ohne Probleme in Luft transportiert werden. Die Hyperfeinfeldwerte wurden vor dem Abkühlen der Proben bei Raumtemperatur zur Kontrolle noch einmal gemessen und mit den Daten der in-situ gemessen Proben verglichen. Selbst nach einer Aufbewahrungszeit von ca. 4 – 6 Wochen in Luft traten keine relevanten Abweichungen auf. Lediglich einzelne Proben mit der direkt an der Grenzfläche plazierten ^{57}Fe-Sonde zeigten eher Hyperfeinfeldverteilungen als diskrete Felder. Dies läßt wegen der gestiegenen Anzahl von Konfigurationsmöglichkeiten für die Sondenatome auf eine Modifizierung (Verschlechterung) der Grenzflächenstruktur schließen. Daher wurden für die Bestimmung der grenzflächennahen Spektren frisch hergestellte

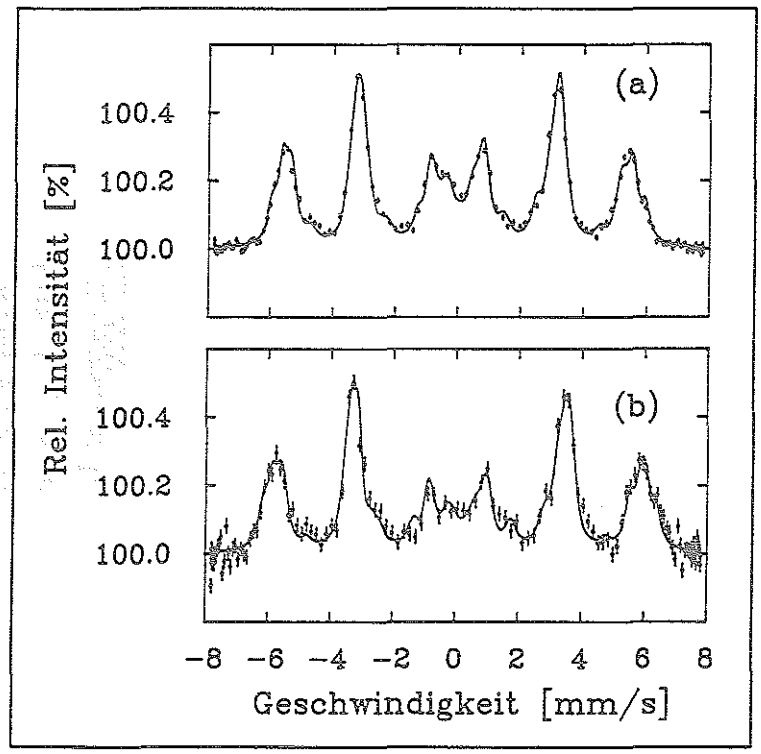


Abbildung 5.7: *CEMS-Spektren mit einer* ^{57}Fe-*Sonde von* 3 *ML Dicke, die direkt an der Pd/Fe*(100)-*Grenzfläche positioniert ist.*
a) Messung bei $T = 300$ *K.*
b) Messung bei $T = 100$ *K.*

Schichtstrukturen verwendet und mit einer Pd-Schicht von insgesamt 4 nm ohne zusätzliches Al versehen. Um den sehr großen Zeitbedarf bei diesen T-Messungen zu verringern, wurde bei dem System mit der ^{57}Fe-Sonde an der Grenzfläche die ^{57}Fe-Schicht zu 3 ML gewählt. Durch den erhöhten Anteil von ^{57}Fe konnte bei einer neu eingestellten Temperatur ein aussagefähiges Spektrum jeweils nach 6 – 14 Tagen erhalten werden. Zwei Spektren einer Probe mit dem Aufbau 4 nm Pd/ 3 ML ^{57}Fe/ 2 nm ^{56}Fe/ 40 nm Cr/ MgO(100) sind in Abb. 5.7 dargestellt. Deutlich ist ein betragsmäßiger Anstieg der Hyperfeinfelder in dem bei 100 K aufgenommenen Spektrum gegenüber den Feldern des bei 300 K registrierten Spektrums erkennbar. Die Auswertung der Subspektren führt zusammen mit den anderen Messungen im Temperaturbereich von 100 – 300 K zu der in Abb. 5.8 wiedergegebenen Temperaturabhängigkeit von B_{Hf}. Offensichtlich kann der Verlauf der Hyperfeinfelder für Eisenatome, die einen Grenzflächenabstand von 1, 2 oder 3 ML besitzen sehr gut und für Fe-Atome in der vierten Lage noch recht gut mit einer Geraden beschrieben werden. Dieses Schichtsystem folgt somit dem Bloch'schen $T^{3/2}$-Spinwellengesetz. Auch

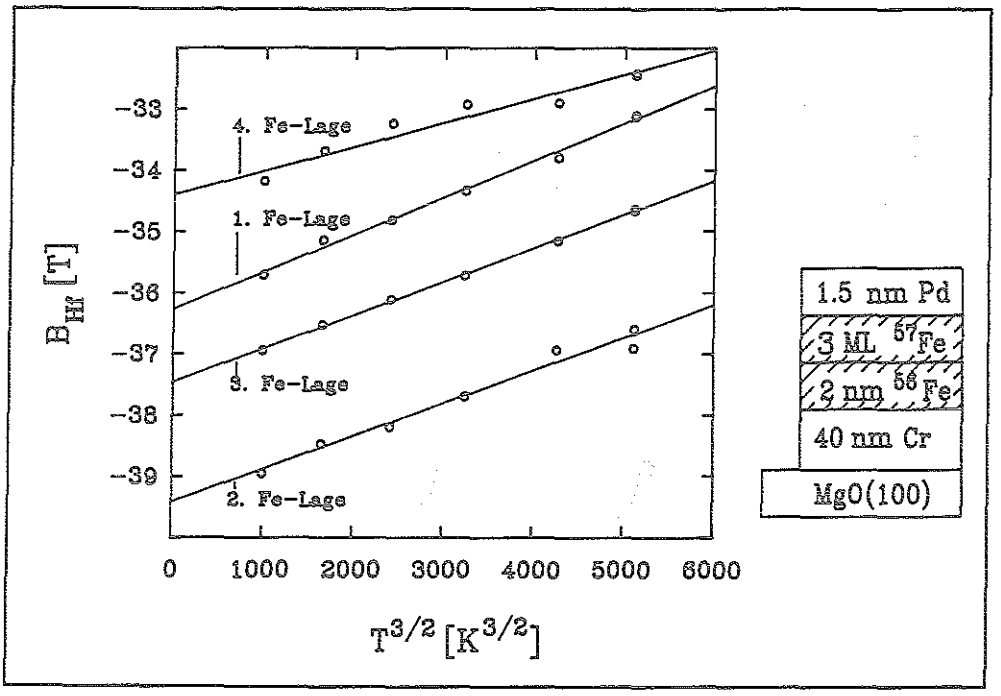


Abbildung 5.8: *Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes B_{Hf} und die Zuordnung der Felder zu den einzelnen Eisenlagen (3 ML Sondenschicht an der Grenzfläche). B_{Hf} folgt in diesem Schichtsystem dem Bloch'schen $T^{3/2}$-Spinwellengesetz.*

die Proben mit den 2 ML dicken Sondenschichten in anderen Entfernungen zur Grenzfläche gehorchten diesem Gesetz. Durch Extrapolation der Geraden auf $T = 0$ K konnten für jede Probe die Sättigungsfelder $B_{Hf}(0)$ der Teilspektren bestimmt werden. Damit ist auch die Angabe von $B_{Hf}(0)$ als Funktion vom Grenzflächenabstand und der Vergleich mit Bandstrukturrechnungen möglich. Nach Gl. 5.6 konnte ferner mit Hilfe der Geradensteigungen der Spinwellenparameter b berechnet und seine Abstandsabhängigkeit verfolgt werden.

5.2.1 Sättigungsfelder

In diesem Abschnitt werden die experimentell erhaltenen Daten vorgestellt und mit FLAPW-Bandstrukturrechnungen bei $T = 0$ K verglichen. Mit der FLAPW-Methode können nicht nur einfache Metalle und Halbleiter, sondern auch Übergangsmetalle und molekulare Absorptionen auf Oberflächen beschrieben werden [109, 110, 111]. Bei diesen ab-initio Bandstrukturrechnungen werden die Einteilchengleichungen der lokalen Spindichte (LSD) in der Filmgeometrie gelöst. Die Grundidee bei diesen Variationssrechnungen besteht in der Aufteilung des Realraumes in drei un-

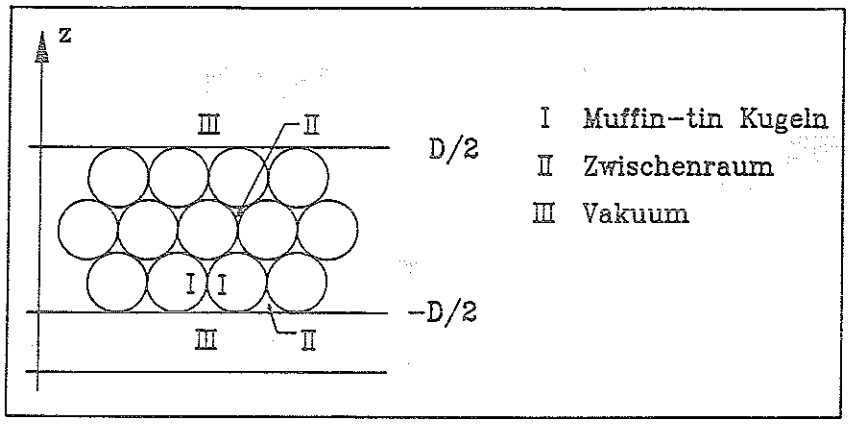


Abbildung 5.9: *Schematische Darstellung einer Schicht mit Aufteilung in drei separate Gebiete, wie sie in FLAPW-Bandstrukturrechnungen benutzt wird (nach* [110]*).*

terschiedliche Gebiete: Kugel um die Kerne, Zwischenregionen und das den Film umgebende Vakuum (s.Abb. 5.9). Innerhalb der Kugeln ist das Potential sphärisch symmetrisch, im Zwischenbereich konstant, und in der Vakuumregion (diese ist definiert durch die zwei planaren Grenzen bei $\pm D/2$) hängt es nur von der Komponente senkrecht zur Schichtebene ab. Für jedes dieser Gebiete werden die „natürlichen" Basisfunktionen gewählt, d.h. ebene Wellen für die Zwischenregion, ein Produkt aus Radialfunktionen und Kugelflächenfunktionen innerhalb der Kugeln und im Vakuumbereich ein Produkt aus zweidimensionalen ebenen Wellen und Funktionen, die nur von der z-Komponente senkrecht zum Film abhängen. Alle Basisfunktionen und deren Ableitungen gehen an den Grenzen stetig ineinander über. Die FLAPW-Methode erlaubt eine selbstkonsistente Lösung der LSD-Gleichungen und sagt u.a. Ladungs- und Spindichten vorher.

Aus der Extrapolation von $B_{Hf}(T)$ auf $T = 0$ K bei unterschiedlichen Entfernungen der ^{57}Fe-Sondenschicht von der Grenzfläche konnte der in Abb. 5.10 gezeigte experimentelle Hyperfeinfeldverlauf erhalten werden. Gegenüber den Messungen bei Raumtemperatur sind die Felder betragsmäßig stark erhöht. Sie weisen wiederum ein oszillatorisches Abklingen zum Volumenwert innerhalb von 8 – 10 Monolagen auf.
In dem gleichen Diagramm ist auch das Ergebnis von FLAPW-Rechnungen [112] bei $T = 0$ K, die nicht die Fermi-Kontakt-Formel sondern die relativistische Breit-Formel verwenden, eingezeichnet. Es ist eine ausgezeichnete qualitative Übereinstimmung in den wesentlichen Merkmalen festzustellen. Sowohl die betragsmäßige Erhöhung des Feldes in der 2. Eisenlage als auch der gedämpfte oszillatorische Charakter in Richtung zum bulk-Wert werden reproduziert. Quantitativ entsprechen die

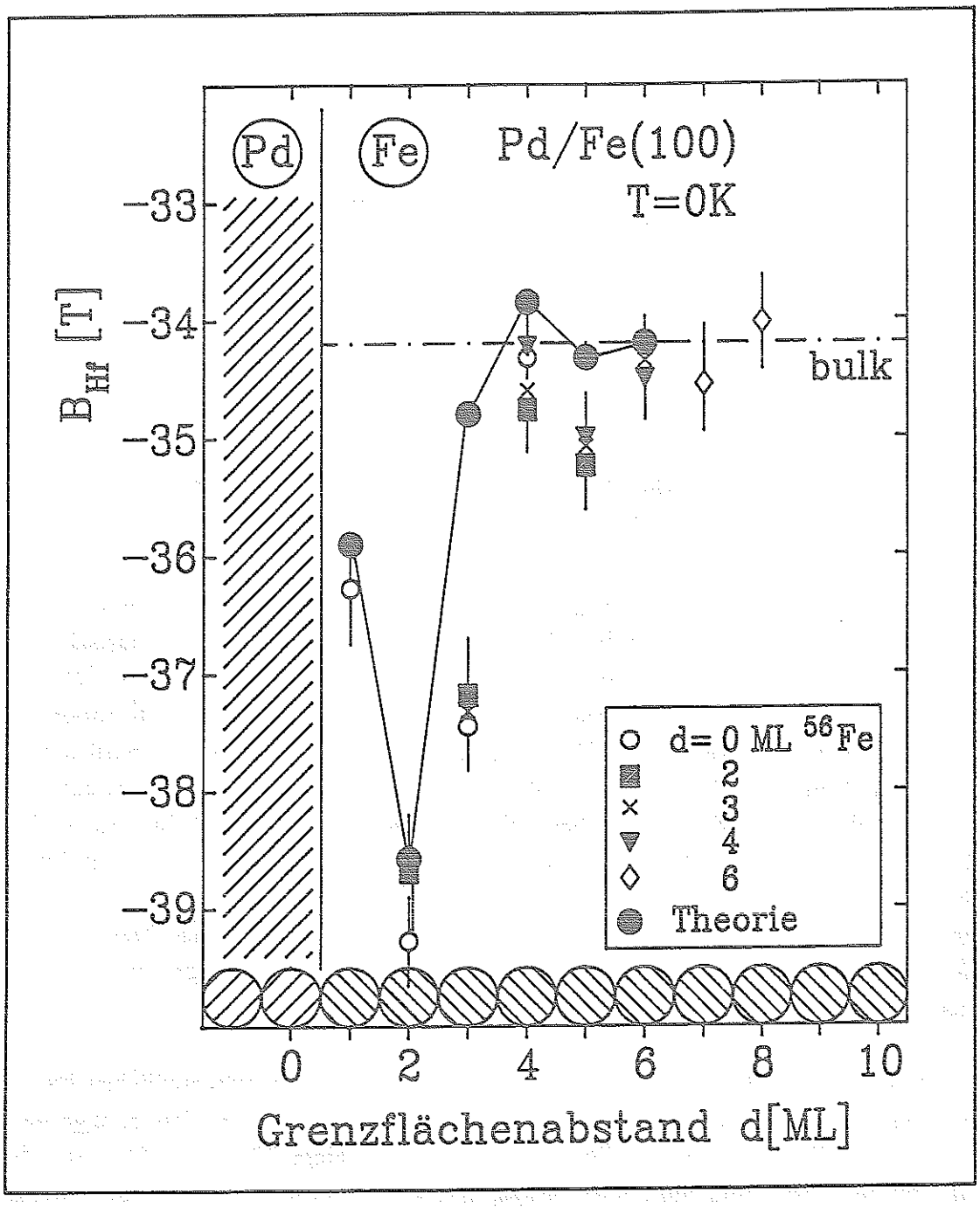


Abbildung 5.10: *Abstandsabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes* $B_{Hf}(0)$ *an der Pd/Fe*(100)*-Grenzfläche. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Ergebnisse aus ab-initio FLAPW-Berechnungen* [112] *an dem Schichtsystem* 1 *ML Pd/* 11 *ML Fe/* 1 *ML Pd.*

vorhergesagten Feldwerte sogar sehr gut den experimentellen Werten in der 1. und 2. Lage. Der Unterschied in den anderen Lagen kommt hauptsächlich auf zweierlei Arten zustande: Zum einen sind die experimentell bestimmten Hyperfeinfelddaten bei den variierten Temperaturen nicht exakt, da die Extrapolation auf $T = 0$ K zu relativ großen Fehlern führt. Zum anderen kann in den FLAPW-Rechnungen wegen des erheblichen Kalkulationsaufwandes nur eine geringe Anzahl von Monolagen benutzt werden. In diesem Fall betrug die effektive Eisendicke aufgrund des erforderlichen symmetrischen Schichtaufbaus 6 ML. Daher mußte das berechnete Hyperfeinfeld den Fe-Volumenwert bereits nach 6 ML einnehmen. Wenn man diese Randbedingung berücksichtigt, stimmen die theoretischen und experimentellen Resultate sehr gut überein.

5.2.2 Spinwellenparameter

In [113, 114] wird die Erniedrigung der Austauschkopplung im Grenzflächenbereich diskutiert. Dort wird als Modell ein halbunendlicher Kristall angenommen, der aus einer Schichtfolge von Monolagen besteht. Nacheinander wird auf die Oberfläche ein anderes Material lagenweise gelegt und die Oberflächenzustandsdichte der Spinwellen mit einem rekursiven Formalismus berechnet. Demzufolge ist der b-Parameter hauptsächlich durch die lokale Austauschwechselwirkung $J_\perp$ zwischen zwei benachbarten Monolagen festgelegt, während die intraplanare Kopplung von Atomen als konstant angesetzt wird.

An Grenzflächen kann der Spinwellenparameter um ein Vielfaches größer als im Volumen sein, entsprechend ist die Austauschkopplung wesentlich kleiner [107]. Eine verringerte Austauschwechselwirkung konnte beispielsweise an der Grenzfläche Cr/Fe(110) mittels ^{57}Fe-CEMS beobachtet werden [40, 84]. Der Spinwellenparameter b in der halblogarithmischen Darstellung in der Abb. 5.11 zeigt an der Grenzfläche eine drastische Erhöhung verglichen mit dem Volumenwert von $b_{bulk} = 5.5 \cdot 10^{-6}$ K$^{-3/2}$. b nimmt exponentiell mit der Entfernung d[ML] zur Grenzfläche nach dem Gesetz:

$$b(d) = b_{bulk} + 14.0 \cdot \exp(-d/\delta) \tag{5.7}$$

ab. Der typische Reichweitenparameter δ definiert hierbei den Abstand d im Eisen, nach dem der Anstieg von b auf den 1/e-ten Teil abgeklungen ist. Er ergibt sich nach den Fits zu $\delta = 0.7$ ML. Diese Kopplungslänge liegt noch innerhalb der ersten Monolage, so daß die Reichweite der Fe/Cr-Kopplung auf die 1. und 2. Nachbaratome beschränkt zu sein scheint. Es wird vermutet [40, 84], daß der zugehörige Wechselwirkungsmechanismus überwiegend auf den direkten Überlapp der $3d$-Orbitale von Fe und Cr zurückzuführen ist. Auch am System Gd/Fe(110), bei dem B_{Hf} eine

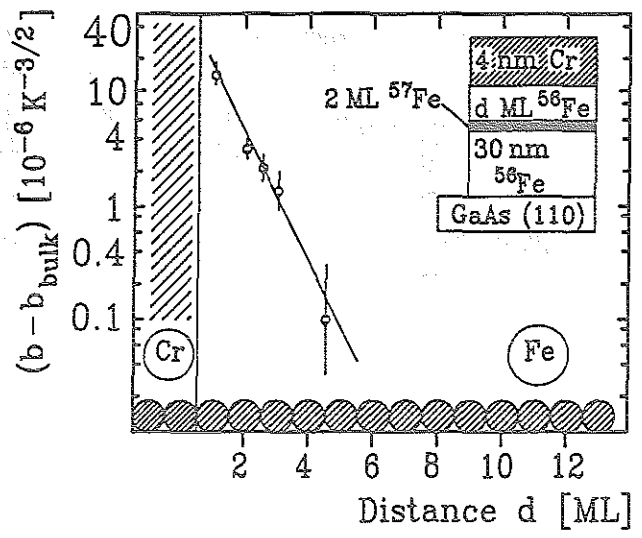


Abbildung 5.11: *Abstandsabhängigkeit des Spinwellenparameters b an der Grenzfläche Cr/Fe*(110) *in einer halblogarithmischen Darstellung* [40, 84].

langreichweitige Wechselwirkung signalisierte, wurde das Temperaturverhalten des Spinwellenparameters mittels ^{57}Fe-CEMS untersucht [40, 85]. Es wurde ebenfalls eine exponentielle Abstandsabhängigkeit gefunden. Mit $b(d) = b_{bulk} + 26.1 \cdot \exp(-d/\delta)$, $\delta = 2.8$ ML, war der Reichweitenparameter δ dort viermal größer als im Cr/Fe-Fall.

Aus den gleichen Temperaturmessungen, aus denen im letzten Abschnitt die Sättigungsfelder erhalten wurden, ist der Spinwellenparameter b an der Pd/Fe(100)-Grenzfläche bestimmt worden. Das Ergebnis ist in Abb. 5.12 dargestellt. Im Gegensatz zu den vorher erwähnten Fällen zeigt hier der Spinwellenparameter nicht einen rein exponentiellen Abfall, sondern wie beim Hyperfeinfeld zusätzlich ein oszillatorisches Verhalten. Da die ab-initio Bandstrukturrechnungen bisher noch nicht auf die lokale Austauschwechselwirkung im Pd/Fe-System erweitert worden sind, wurden die Daten durch einen phänomenologischen Ansatz ausgewertet. Ähnlich wie bei der Deutung der Hyperfeinfeldwerte wurde nach einer geeigneten Superposition eines kurzreichweitigen, exponentiell abklingenden Terms mit einem langreichweitigen, oszillierenden Term gesucht. Dabei wurde berücksichtigt, daß b über die Beziehung $b \sim J^{-3/2}$ mit der Austauschkopplung verknüpft ist. Die durchgezogene Linie in Abb. 5.12 ergibt sich aus dem Fit

$$b = b_{bulk} \cdot [1 + J_1 \cdot \exp(-d/\delta) + J_2 \cdot \cos(2\pi d/\Lambda + \varphi)/d^2]^{-3/2} \qquad (5.8)$$

Die freien Fitparameter nehmen die Werte $b_{bulk} = \text{konst.} \cdot J_{bulk} = 5.5 \cdot 10^{-6}$ $K^{-3/2}$, $J_1 = -2.628$, $\delta = 1.72$ ML, $J_2 = -1.788$ ML^2, $\Lambda = 4.55$ ML und $\varphi = 0.75 \approx \pi/4$

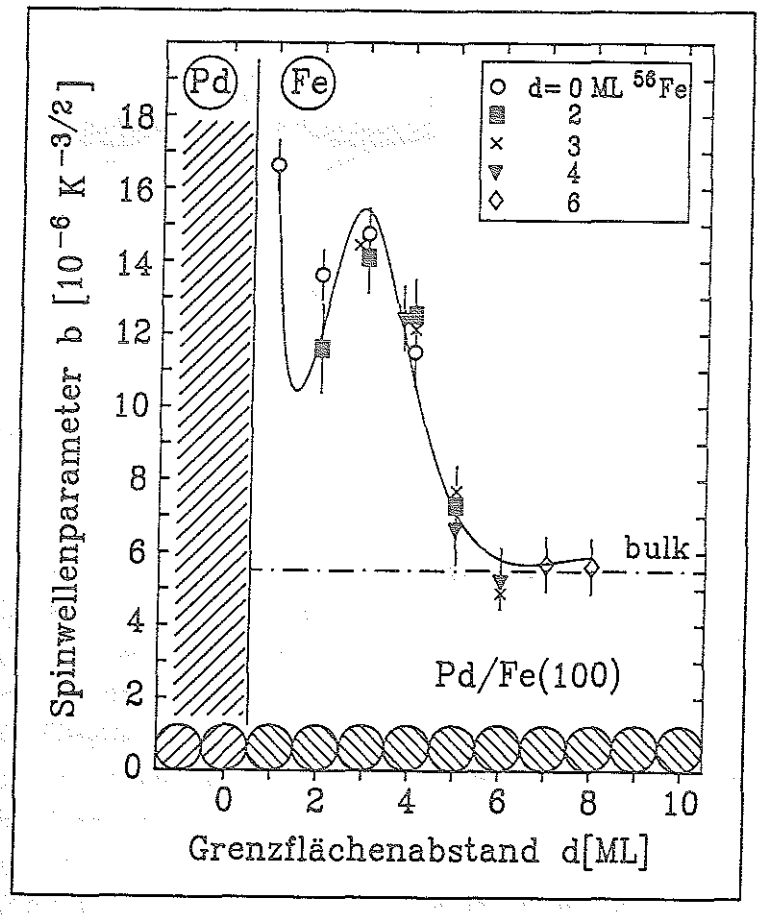


Abbildung 5.12: *Spinwellenparameter b im Eisen an der Grenzfläche Pd/Fe*(100).

an. Die wesentlichen Parameter δ und Λ beschreiben wieder die Reichweite des Exponentialterms bzw. die Oszillationsperiode des RKKY-artigen Terms und liegen nahe bei den Werten, die für das Hyperfeinfeld mit $\delta = 1.65$ ML und $\Lambda = 4.43$ ML erhalten wurden. Diese qualitative und quantitative Übereinstimmung könnte darauf hinweisen, daß der gleiche Wechselwirkungsmechanismus für die Variation des magnetischen Hyperfeinfeldes und der magnetischen Austauschkopplung an der Grenzfläche verantwortlich ist. Allerdings tritt im Gegensatz zu den Hyperfeinfeldresultaten im Oszillationsterm von b noch ein Phasenfaktor $\varphi \approx \pi/4$ auf, dessen Herkunft unklar ist.

5.3 Kurzer Exkurs

Ordnet das Pd magnetisch auf der Fe-Kontaktschicht?

In [67, 68] wird von 1 – 4 ferromagnetisch geordneten Palladiumlagen in Pd/Fe-

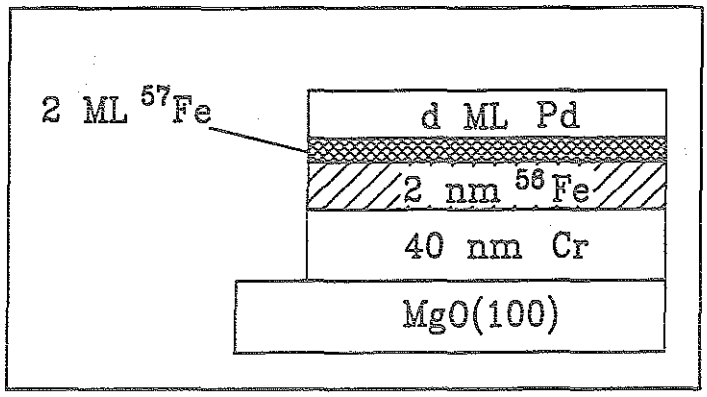


Abbildung 5.13: *Probenaufbau zur Untersuchung einer möglichen magnetischen Ordnung des Pd auf Fe.*

und Fe/Pd/Fe-Schichtsystemen berichtet. Eventuell ist es auch mit ^{57}Fe-CEMS möglich, über die transferierten Hyperfeinfelder an der Pd/Fe-Grenzfläche eine magnetische Ordnung des Pd auf dem Fe nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurde der bisher benutzte Probenaufbau geringfügig variiert. Er ist in Abb. 5.13 zu sehen. Auf die MgO(100)-Substrate wurde die bekannte 40 nm dicke Cr-Pufferschicht, 2 nm ^{56}Fe und die 2 ML dünne ^{57}Fe-Sonde aufgebracht. Hierauf wurde eine variable Dicke von Pd aufgedampft (1 – 4 ML) und die frisch präparierten Proben unverzüglich in-situ mittels CEMS charakterisiert. Jeweils nach einigen Tagen besaßen die erhaltenen Mößbauerspektren eine genügend gute Statistik und konnten interpretiert werden. Es zeigten sich keine signifikanten Tendenzen in den Daten der Hyperfeinwechselwirkungen bei verschiedenen Pd-Dicken, die auf eine magnetische Ordnung oder eine Änderung in dem magnetischen Zustand des Pd schließen lassen. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß eine nicht unerhebliche Restgasabsorption auf diesen extrem dünnen Schichten innerhalb der langen Meßzeit das Meßergebnis verfälschen kann. Überdies wächst das Pd nicht in der Wachstumsmode nach Frank-van der Merwe auf. Um daher Angaben zu einer magnetischen Ordnung des Palladiums machen zu können, ist ein noch besseres Vakuum und ein Lagenwachstum der Palladiumschichten notwendig. Diese Möglichkeiten werden sich vielleicht in der Zukunft ergeben und ein erneutes Aufgreifen dieser interessanten Fragenstellung sowie eine Beantwortung mittels CEMS erlauben.

6 Zusammenfassung

In dieser Dissertation wurden strukturelle und magnetische Eigenschaften in der Nähe der Pd/Fe(100)-Grenzfläche untersucht. Dazu wurde eine Vielzahl von epitaktischen Proben mit dem typischen Aufbau 1.5 nm Pd/ d ML ^{56}Fe/ 2 ML ^{57}Fe/ 2 nm ^{56}Fe/ 40 nm Cr/ MgO(100) im UHV hergestellt und in-situ mittels LEED, RHEED, AES und CEMS analysiert. Das Isotop ^{56}Fe ist chemisch und magnetisch dem ^{57}Fe gleichwertig, weist aber ein anderes Kern-Termschema auf und ist nicht Mößbauer-resonant. Durch den Einbau der extrem dünnen ^{57}Fe-Sondenschicht von nur 2 Monolagen (ML) Dicke in unterschiedlichen Entfernungen ($d = 0, 1, 2, 3, 4, 6$) zur Pd/Fe-Grenzfläche konnten abstandsabhängige magnetische Wechselwirkungen mit Monolagenauflösung gemessen werden.

Für die eingesetzten MgO(100)-Einkristallsubstrate wurde systematisch eine Reinigungs- und Glättungsprozedur ausgearbeitet. Hier konnte gezeigt werden, daß erst das Heizen der Substrate in Sauerstoff bei etwa 1000 °C über mindestens 20 Stunden kristallographisch langreichweitig geordnete, glatte Oberflächen hervorruft. Um sehr gute epitaktische Pd/Fe(100)-Schichtstrukturen zu erhalten, wurde das Eisen nicht direkt auf das MgO gedampft. Stattdessen wurde zuerst eine 40 nm dicke Cr-Pufferschicht, die nach den Beugungsversuchen Terrassenweiten von $\geq$ 8 nm besaß, zum Ausgleich der über 3% großen Gitterfehlanpassung zwischen MgO und Fe benutzt. Das Cr wurde notwendigerweise bei hohen Substrat-Temperaturen T_S von ca. 700 °C und einer unkritischen Aufdampfrate von 0.003 – 0.1 nm/s aufgebracht. Auf dieser Pufferschicht wuchs Fe bei T_S = 190 °C sowie einer Rate von 0.001 – 0.003 nm/s lagenweise und ohne die Bildung von Überstrukturen in einer p(1 × 1)-Konfiguration. Ausgeprägte Intensitätsoszillationen des RHEED-Spiegelreflexstrahls während der Aufdampfzeit signalisierten zusammen mit den CEMS-Resultaten, daß die Oberflächen-Rauhigkeit der Schichten bei diesem quasi Frank-van der Merwe-Wachstum hauptsächlich auf die jeweils beiden obersten Atomlagen beschränkt war. Pd zeigte bei einer Aufdampfrate von 0.001 – 0.002 nm/s und $T_S \sim 25$ °C ein pseudomorphes Wachstum in der ersten Lage mit der Übernahme der um 4.3% größeren lateralen Gitterkonstanten des Eisens. Ab der zweiten Lage setzte ein inselartiges Wachstum ein, das bis zur Endddicke von 1.5 nm

bestehen blieb. Eine gute Bedeckung der Eisenschichten durch das Pd konnte durch eine gemessene mittlere freie Weglänge λ_i = 4.7 ML der LVV-Fe-Augerelektronen verifiziert werden.

Das magnetische Hyperfeinfeld B_{Hf} im Eisen wurde mittels ^{57}Fe-CEMS bestimmt. Als Funktion des Abstandes zur Pd/Fe(100)-Grenzfläche wies B_{Hf} in der zweiten Eisenlage eine betragsmäßige Erhöhung von 12% gegenüber dem Volumenwert von 33.3 T (bei T = 300 K) auf, die wesentlich größer als bei anderen Schichtsystemem mit Fe-Teilschichten ist! Innerhalb von 8 – 10 Monolagen wird der Volumenwert in einer gedämpften, oszillatorischen Weise erreicht. Die experimentellen Daten wurden phänomenologisch durch die Superposition eines kurzreichweitigen, exponentiell mit dem Grenzflächenabstand abfallenden Terms und eines langreichweitigen, oszillatorischen Terms angepaßt. Der Reichweitenparameter δ, der angibt, wann der Exponentialausdruck auf den 1/e-ten Teil abgeklungen ist, nahm den Wert 0.24 nm (das entspricht 1.65 Eisenmonolagen) an. Nach dem Vergleich mit anderen Grenzflächensystemen kommt der kurzreichweitige Term durch die Hybridisierung der Pd4*d*- und Fe3*d*-Wellenfunktionen zustande. Der langreichweitige, oszillatorische Term hatte einen RKKY-ähnlichen Charakter. Die Oszillations-Wellenlänge ergab sich zu 0.185 nm (1.29 Eisenmonolagen), der ein entsprechender Vektor auf der Fermi-Fläche von ferromagnetischem Eisen zugeordnet werden konnte. Dies legt die Vermutung nahe, daß eine alternierende Spin-Polarisation der Leitungselektronen im Eisen die Oszillation des Hyperfeinfeldes bewirkte.
Friedeloszillationen der Leitungselektronendichte, die sich in Oszillationen der Isomerieverschiebung IS äußern sollten, wurden innerhalb der Meßgenauigkeit nicht registriert. Vielmehr folgte IS dem Trend, der von Pd/Fe-Legierungen bzw. der Differenz der Elektronegativitätsdaten der beiden Metalle erwartet wurde.

Ein direkter Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit kürzlich durchgeführten Bandstrukturrechnungen war mit Hilfe temperaturabhängiger CEMS-Messungen im Bereich von 100 – 300 K möglich. Dabei gehorchten alle experimentell untersuchten Schichtstrukturen dem Bloch'schen $T^{3/2}$-Spinwellengesetz. Durch Extrapolation der gemessenen Werte auf T = 0 K wurden die Sättigungsfelder $B_{Hf}(T = 0\text{K})$ als Funktion der Grenzflächenentfernung erhalten. Erneut konnte eine wohl definierte, starke Oszillation des Hyperfeinfeldes beobachtet werden. Ab-initio Rechnungen [112] nach der FLAPW-Methode (FLAPW = Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) stimmten sowohl qualitativ als auch quantitativ gut mit den experimentellen Resultaten überein. Ebenfalls wurde auch der mit der interplanaren Austauschkopplung $J_\perp$ korrelierte Spinwellenparameter b abstandsabhängig bestimmt ($b \sim 1/{J_\perp}^{3/2}$). Im Gegensatz zu anderen Metall/Fe-Systemen trat hier bei b kein rein exponentieller Abfall auf, sondern es wurde darüberhinaus ein zusätz-

liches oszillatorisches Verhalten nachgewiesen. Analog zu den Hyperfeinfeldwerten konnte die Superposition eines kurzreichweitigen Exponentialbeitrages und eines gedämpft oszillierenden Anteiles den Verlauf des Spinwellenparameters reproduzieren. Die wesentlichen Fit-Parameter besaßen annähernd die gleichen Werte wie bei der Anpassung der Hyperfeinfelddaten. Diese qualitative und quantitative Übereinstimmung deutet darauf hin, daß der gleiche Wechselwirkungsmechanismus für die Modifizierung des magnetischen Hyperfeinfeldes und der magnetischen Austauschkopplung an der Pd/Fe(100)-Grenzfläche verantwortlich ist.

Teile dieser Ergebnisse werden in [115, 116] veröffentlicht.

A Literaturverzeichnis

[1] C. Davisson und L.H. Germer; Phys. Rev. **30** (1927) 705

[2] L. de Broglie; The London, Edinburgh, and Dublin Phil. Mag. and J. of Sci., **47** (1924) 446

[3] G. Ertl und J. Küppers; Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Weinheim; Deerfield Beach, FL: VCH, 1985; Kapitel 2, 9

[4] M. Henzler und W. Göpel; Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner-Studienbücher, 1991; Kapitel 3

[5] D.P. Woodruff und T.A. Delchar; Modern techniques of surface science, Cambridge University Press 1986; Kapitel 2, 3

[6] Ch. Kittel; Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag, München, 1989; Kapitel 2

[7] M.P. Seah und W.A. Dench; Surf. Interf. Anal. **1** (1979) 2

[8] Topics in Current Physics; Electron Spectroscopy for Surface Analysis, ed. by H. Ibach, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1977; Kapitel 1, 3.4, 4

[9] H. Ibach und D.L. Mills; Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations, Academic Press, New York, 1982

[10] J.P. Biberian und G.A. Somorjai; J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 2073

[11] G. Kisters, J.G. Chen, S. Lehwald und H. Ibach; Surf. Sci. **245** (1991) 65

[12] S. Lehwald, J.G. Chen, G. Kisters, E. Preuss und H. Ibach; Phys. Rev. B **43** (1991) 3920

[13] E.A. Wood; J. Appl. Phys. **35** (1964) 1306

[14] R.L. Park und H.H. Madden,Jr.; Surf. Sci. **11** (1968) 188

[15] M. Henzler; Appl. Phys. **9** (1976) 11

[16] Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces; ed. by P.K. Larsen and P.J. Dobson, NATO ASI Series B: Physics Vol. 188, Plenum, New York, 1988

[17] H. Marten; in [16], Seite 109

[18] J.A. Wolf; Dissertation, Universität Köln (1993), veröffentlicht als Jül-Bericht des Forschungszentrums Jülich, Jül-2743

[19] M.G. Lagally, D.E. Savage und M.C. Tringides; in [16], Seite 139

[20] P. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley und M.J. Whelan; Electron Microscopy of Thin Crystals, Robert E. Krieger Publishing Company; Malabar, Florida, 1977; Seite 119

[21] L. Reimer und G. Pfefferkorn; Raster-Elektronenmikroskopie, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1977; Seite 51

[22] M.H. Loretto; Electron Beam Analysis of Materials; Chapman and Hall, London New York, 1984, Seite 72

[23] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach und R.E. Weber; Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries, Eden Prairie, 1976

[24] H.J. Dudek; in: Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS AES XPS, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo 1986

[25] D.W. Goodman, R.D. Kelley, T.E. Madey und J.T. Yates, Jr.; J. Catal. **63** (1980) 226

[26] C. Argile und G.E. Rhead; Surf. Sci. Rep. **10** (1989) 277

[27] A. Many, Y. Goldstein, S.Z. Weisz und O. Resto; Appl. Phys. Lett. **53**(3) (1988) 192

[28] R.L. Mössbauer; Z. Physik **151** (1958) 124

[29] R.L. Mössbauer; Naturwissenschaften **58** (1971) 164

[30] J. Hesse; Habilitationsschrift, Inst. A für Physik, TU Braunschweig (1978)

[31] A.H. Muir, Jr., K.J. Ando und H.M. Coogan; Mössbauer Effect Data Index 1958 - 1965, Interscience Publ., New York London Sydney, 1966

[32] U. Gonser und P. Gütlich; in: Topics in Applied Physics, Vol. 5, Mössbauer Spectroscopy, ed. by U. Gonser, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1975

[33] V. Weisskopf und E. Wigner; Z. Physik **63** (1930) 54

[34] G.K. Wertheim; Mössbauer Effect: Principles and Applications, Academic Press, New York London, 1964

[35] H. Wegener; Der Mössbauer-Effekt und seine Anwendungen in Physik und Chemie, B.I.-Hochschultaschenbücher, Band 2/2a, Mannheim 1966

[36] D.W. Hafemeister; in: An Introduction to Mössbauer Spectroscopy, ed. by L. May, Adam Hilger London, 1971

[37] S.S. Hanna, J. Heberle, G.J. Perlow, R.S. Preston und D.H. Vincent; Phys. Rev. Lett. **4** (1960) 513

[38] E. Fermi; Z. Physik, **60** (1930) 320

[39] A.J. Freeman; in: Hyperfine Structure and Nuclear Radiations, Ed.: E. Matthias, D.A. Shirley, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1968

[40] J. Landes; Dissertation, Universität Köln (1991), veröffentlicht als Jül-Bericht des Forschungszentrums Jülich, Jül-2489

[41] W. Meisel; Hyp. Int. **45** (1989) 73

[42] G. Klingelhöfer und E. Kankeleit; Hyp. Int. **57** (1990) 1905

[43] J.A. Sawicki und T. Tyliszczak; Nucl. Instr. Meth. **216** (1983) 501

[44] J.A. Sawicki und B.D. Sawicka; Hyp. Int. **13** (1983) 199

[45] Ch. Sauer, A. Holzwarth, Zs. Kajcsos und W. Zinn; Nucl. Instr. Meth. **B34** (1988) 377

[46] D. Liljequist; Scanning Electron Microscopy **III** (1983) 997

[47] D. Liljequist und M. Ismail; Phys. Rev. **31** (1985) 4131

[48] C. Lu und O. Lewis; J. Appl. Phys. **43** (1972) 4385

[49] C. Lu; J. Vac. Sci. Technol. **12** (1975) 578

[50] A.J. Freeman, C. Li und R.Q. Wu; in: Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials, ed. by G.C. Hadjipanayis and G.A. Prinz, NATO ASI Series B: Physics Vol. 259, Plenum, New York, 1991

[51] Y.Y. Huang, C. Liu und G.P. Felcher; Phys. Rev. B **47** (1993) 183

[52] T. Gotoh, S. Murakami, K. Kinosita und Y. Murata; J. Phys. Soc. Japan **50** (1981) 2063

[53] Y. Murata; J. Phys. Soc. Japan **51** (1982) 1932

[54] M. Causà, R. Dovesi, C. Pisani und C. Roetti; Surf. Sci. **175** (1986) 551

[55] S.T. Purcell, A.S. Arrott und B. Heinrich; J. Vac. Sci. Technol. B **6** (1988) 794

[56] H.A. Fuß; Dissertation, Universität Köln (1993), veröffentlicht als Jül-Bericht des Forschungszentrums Jülich, Jül-2740

[57] N.R. Whetten und A.B. Laponsky; Phys. Rev. **107** (1957) 1521

[58] A. Kamijo und H. Igarashi; J. Appl. Phys. **71** (1992) 2455

[59] C.R. Henry, C. Chapon, C. Goyhenex und R. Monot; Surf. Sci. **272** (1992) 283

[60] P. Etienne, J. Massies, S. Lequien, R. Cabanel und F. Petroff; J. of Crystal Growth **111** (1991) 1003

[61] V.E. Henrich; Surf. Sci. **57** (1976) 385

[62] B.A. Movchan und A.V. Demchishin; Phys. Met. Metallogr. **28** (1969) 83

[63] G. Gewinner, J.C. Peruchetti, A. Jaegle und R. Riedinger; Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 935

[64] A.S. Arrott, B. Heinrich und S.T. Purcell; in: Kinetics of Ordering and Growth at Surfaces, ed. by M.G. Lagally, NATO ASI Series B: Physics Vol. 239, Plenum, New York, 1990

[65] J.A. Stroscio, D.T. Pierce und R.A. Dragoset; Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3615

[66] B. Heinrich, A.S. Arrott, J.F. Cochran, Z. Celinski und K. Myrtle; in: Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials, ed. by G.C. Hadjipanayis and G.A. Prinz, NATO ASI Series B: Physics Vol. 259, Plenum, New York, 1991

[67] Z. Celinski, B. Heinrich, J.F. Cochran, W.B. Muir, A.S. Arrott und J. Kirschner; Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1156

[68] O. Rader, C. Carbone, W. Clemens, E. Vescovo, S. Blügel, W. Eberhardt und W. Gudat; Phys. Rev. B **45** (1992) 13823

[69] S. Foner, R. Doclo und E.J. McNiff, Jr.; J. Appl. Phys. **39** (1968) 551

[70] G.J. Nieuwenhuys; Adv. Phys. **24** (1975) 515

[71] J.F. van Acker, W. Speier und R. Zeller; Phys. Rev. B **43** (1991) 9558

[72] H. Chen, N.E. Brener und J. Callaway; Phys. Rev. B **40** (1989) 1443

[73] T. Jarlborg und A.J. Freeman; Phys. Rev. B **23** (1981) 3577

[74] D.M.S. Bagguley und J.A. Robertson; J. Phys. F **4** (1974) 2282

[75] M. Rots und J. Van Cauteren; J. Phys. F **14** (1984) L161

[76] B.H. Verbeek, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh, C. van Dijk und B.D. Rainford; Phys. Rev. B **22** (1980) 5426

[77] S. Blügel, B. Drittler, R. Zeller und P.H. Dederichs; Appl. Phys. A **49** (1989) 547

[78] C. Li, A.J. Freeman, H.J.F. Jansen und C.L. Fu; Phys. Rev. B **42** (1990) 5433

[79] H. Nait-Laziz, S. Bouarab, C. Demangeat, A. Mokrani und H. Dreysse; J. Magn. Magn. Mater. **118** (1993) 365

[80] M.B. Brodsky; J. Magn. Magn. Mater. **35** (1983) 99

[81] R.L. Fink, C.A. Ballentine, J.L. Erskine und J.A. Araya-Pochet; Phys. Rev. B **41** (1990) 10175

[82] S. Ohnishi, A.J. Freeman und M. Weinert; Phys. Rev. B **28** (1983) 6741

[83] A.J. Freeman, C.L. Fu, M. Weinert und S. Ohnishi; Hyp. Int. **33** (1987) 53

[84] Ch. Sauer, J. Landes, W. Zinn und H. Ebert; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **231** (1992) 153

[85] J. Landes, Ch. Sauer, S. Dörrer und W. Zinn; J. Magn. Magn. Mater. **113** (1992) 137

[86] G. Liu und U. Gradmann; J. Magn. Magn. Mater. **118** (1993) 99

[87] J. Korecki und U. Gradmann; Europhys. Lett. **2** (1986) 651

[88] H.S. Möller und H.G. Drickamer; J. Phys. Chem. Solids **32** (1971) 745

[89] S. Klimars, J. Hesse und B. Huck; J. Magn. Magn. Mater. **51** (1985) 183

[90] N. Hosoito, T. Shinjo und T. Takada; J. Phys. Soc. Japan **50** (1981) 1903

[91] B. Window; J. Phys. C Suppl. **3** (1970) 323

[92] J. Hesse und A. Rübartsch; J. Phys. E **7** (1974) 526

[93] A.M. Afanas'ev und E.Yu. Tsymbal; Hyp. Int. **62** (1990) 325

[94] K. Yosida und A. Okiji; Phys. Rev. Lett. **14** (1965) 301

[95] D.M. Edwards, J. Mathon, R.B. Muniz und M.S. Phan; Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 493

[96] P. Bruno und C. Chappert; Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 1602

[97] F. Hoffmann, A. Stankoff und H. Pascard; J. Appl. Phys. **41** (1970) 1022

[98] M. Vohl, J.A. Wolf, P. Grünberg, K. Spörl, D. Weller und B. Zeper; J. Magn. Magn. Mater. **93** (1991) 403

[99] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky und H. Sowers; Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 2442

[100] S.S.P. Parkin, N. More und K.P. Roche; Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2304

[101] R. Coehoorn; Phys. Rev. B **44** (1991) 9331

[102] M. Singh, C.S. Wang und J. Callaway; Phys. Rev. B **11** (1975) 287

[103] J. Callaway und C.S. Wang; Phys. Rev. B **16** (1977) 2095

[104] J. Mathon, D.M. Edwards, R.B. Muniz und M.S. Phan; J. Magn. Magn. Mater. **104 – 107** (1992) 1721

[105] S.M. Qaim; Proc. Phys. Soc. **90** (1967) 1065

[106] G. Lugert und G. Bayreuther; Phys. Rev. B **38** (1988) 11068

[107] Ch. Sauer und W. Zinn; in: Magnetic Multilayers, ed. by L.H. Bennett and R.E. Watson, World Scientific, Singapore, 1993

[108] D.H. Martin; Magnetism in Solids, MIT Press, Cambridge, 1967; Seite 419

[109] H. Krakauer, M. Posternak und A.J. Freeman; Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 1072

[110] H. Krakauer, M. Posternak und A.J. Freeman; Phys. Rev. B **19** (1979) 1706

[111] A.J. Freeman, C.L. Fu und E. Wimmer; Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. **B27** (1987) 201

[112] S. Handschuh und S. Blügel; wird veröffentlicht

[113] J. Mathon; Physica B **149** (1988) 31

[114] J. Mathon und S.B. Ahmad; Phys. Rev. B **37** (1988) 660

[115] G. Kisters, Ch. Sauer, E. Tsymbal und W. Zinn; angenommen für Hyp. Int. (1994)

[116] S. Handschuh, S. Blügel, G. Kisters, Ch. Sauer, W. Eberhardt und W. Zinn; wird veröffentlicht in Phys. Rev. (1994)

B Danksagung

Sehr herzlich möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Zinn für die Aufnahme im Institut, die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und für die ständige Bereitschaft zu Diskussionen danken.

Mein ganz besonderer Dank gebührt Herrn Dr. Ch. Sauer. Sein reichhaltiger fachlicher und menschlicher Erfahrungsschatz hat maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Seine sachlich fundierten Diskussionsbeiträge waren wertvoll und seine Betreuung stets von freundschaftlicher Natur.

Meiner Kollegin S. Handschuh danke ich für die angenehme Zusammenarbeit. Durch ihre FLAPW-Bandstrukturrechnungen war ein direkter Vergleich zwischen Experiment und Theorie möglich.

Die gelungene Einführung in das Experimentiergeschehen führte Herr Dr. J. Landes durch. Dank dafür.

Im Verlauf der Arbeit traten diverse Probleme auf, die durch die tatkräftige Unterstützung unserer Elektroniker Herrn P. Pickartz und insbesondere Herrn B. Olefs schnell beseitigt werden konnten. In diesem Zusammenhang dürfen auch die Sonderanfertigungen und die prompte Ausführung zahlreicher Kleinaufträge durch die gesamte Werkstatt-Crew bzw. unseren Fotografen Herrn W. Fisseler nicht unerwähnt bleiben.

Ein Dankeswort geht ebenfalls an Frau Ch. Domke und Herrn M. Schneider, die mit ihren genauen RKM-Analysen an mehreren Proben wichtige Zusatzinformationen lieferten.

Darüberhinaus bin ich allen, die zum sehr angenehmen Arbeitsklima beigetragen haben, dankbar. Hervorheben möchte ich die Herren Prof. Dr. P. Grünberg, Dr. St. Müller-Pfeiffer, M. Schäfer und C. Osthöver.

Meiner Frau Heike danke ich für die Durchsicht des Manuskripts aus Sicht eines „Nichtphysikers".

Last but not least danke ich meiner kleinen Tochter Vera, daß sie in der Anfertigungsphase dieser Schrift ihre allnächtlichen Ruhestörungen eingestellt hat.

Jül-2919
Juni 1994
ISSN 0944-2952