



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

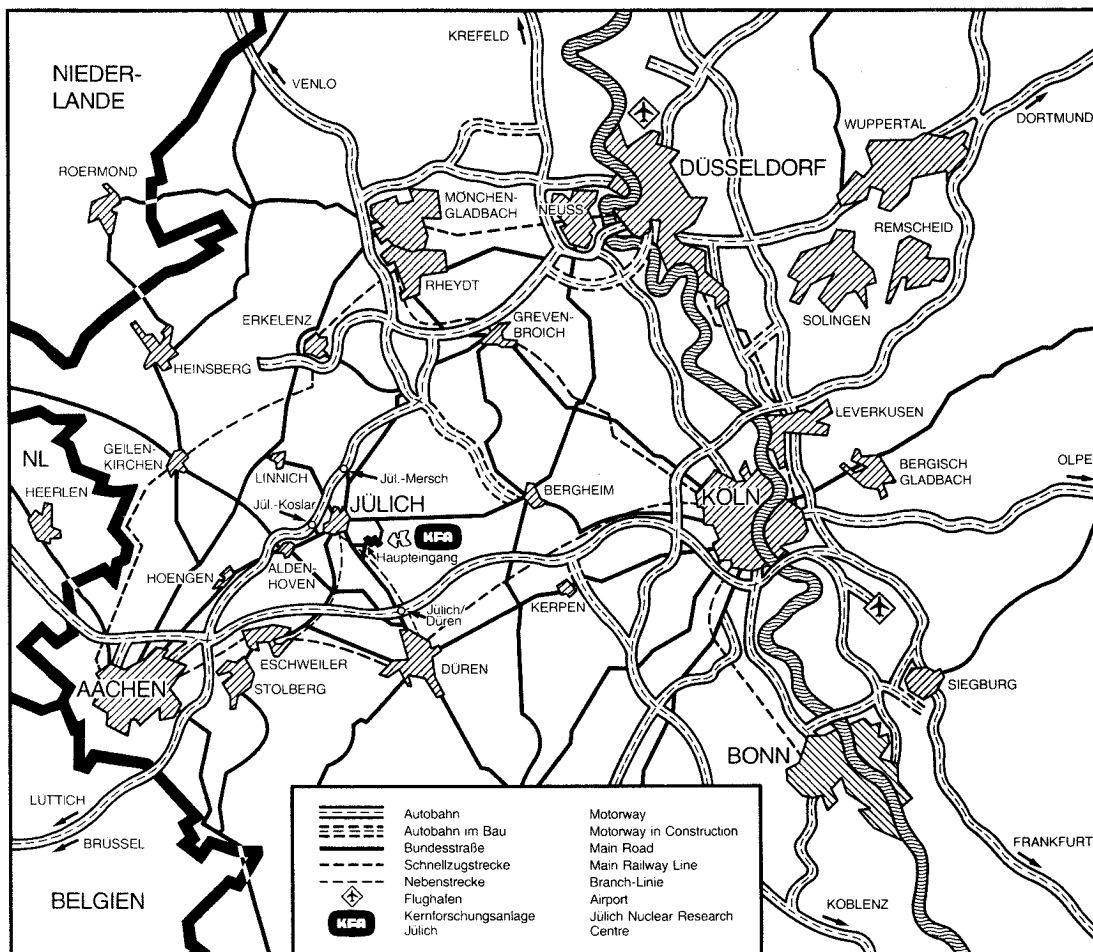
Institut für Festkörperforschung

**Phasenübergänge in Systemen
mit reduzierter Dimensionalität**

von

Wilhelm Dürr

Jül-2287
Juli 1989
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2287

Institut für Festkörperforschung Jül-2287

D 38 (Diss. Köln)

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Phasenübergänge in Systemen mit reduzierter Dimensionalität

von

Wilhelm Dürr

Abstract

Using spinpolarized low energy electron diffraction (SPLEED), two types of phase transitions have been investigated: The magnetic phase transition of truly two-dimensional Fe-films on Au(100) and the melting of the (110)-surface of Pb.

Ultrathin Fe-films on Au(100) show following properties:

- 1) All films including the one monolayer are ferromagnetic and have a sharp 2nd order phase transition at a thickness dependent Curie temperature.
- 2) Their magnetization M disappears at the Curie temperature T_c according to a power law $M \sim (1-T/T_c)^\beta$ with $\beta = 0,22 \pm 0,02$.
- 3) These Fe-films are truly two-dimensional systems and obey the universality hypothesis, i.e. β is independent of the strength of the magnetic interaction.

The investigations of the (110)-surface of Pb led to following results:

- 1) By a proper choice of scattering geometry, surface order-disorder phase transitions can be accessed by spinpolarized diffraction techniques.
- 2) The (110)-surface of Pb melts at 527 ± 3 K, i.e. well below the bulk melting temperature of 600,7 K.
- 3) Surface melting is a 1st order phase transition as in the bulk.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Ultradünne Fe-Schichten auf Au(100) – die experimentelle Verwirklichung einer zweidimensionalen Universalitätsklasse.....	6
2.1 Aspekte zur Theorie des Magnetismus in zweidimen- sionalen isotropen Systemen.....	8
2.2 Herstellung ultradünner Fe-Filme.....	12
2.3 Die Beugung spinpolarisierter niederener- getischer Elektronen – SPLEED.....	17
2.4 Ferromagnetismus ultradünner Fe-Filme auf Au(100).....	24
2.5 Untersuchung eines zweidimensionalen Phasen- übergangs 2. Ordnung.....	28
3. Oberflächenschmelzen von Pb(110).....	38
3.1 Untersuchung von Ordnungs-Unordnungs-Phasen- übergängen mit LEED und SPLEED.....	39
3.2 Probenpräparation und Voruntersuchungen.....	45
3.3 Ergebnisse und Diskussion.....	51
4. Zusammenfassung.....	57
Literaturverzeichnis.....	58
Danksagung.....	62

1. Einleitung

Phasenübergänge an Oberflächen und ultradünnen Filmen (≤ 5 Atomlagen) bilden einen Untersuchungsschwerpunkt der modernen Physik. Phasenübergänge sind kollektive Phänomene; man erwartet, daß der Verlust von benachbarten Atomen durch Verminderung der Dimensionalität sowohl die kritische Temperatur als auch die kritischen Exponenten stark beeinflußt.

Die in vorliegender Dissertation angewandte Methode der Beugung spinpolarisierter niederenergetischer Elektronen erlaubt es, zwei verschiedene Arten von Phasenübergängen an Kristalloberflächen und dünnen kristallinen Filmen zu messen. Als Beispiel für einen magnetischen Phasenübergang wird 1 Monolage von Fe/Au(100) untersucht. Das Oberflächenschmelzen von Pb(110), als Beispiel für einen Ordnungs-Unordnungsübergang stellt die zweite Aufgabe dar.

Durch den Fortschritt auf dem Gebiet der Oberflächencharakterisierung, Präparation und Analyse ist es in den letzten Jahren gelungen, definierte Schichten und Oberflächen herzustellen. Nahezu "perfekte" epitaktische Schichten im Monolagenbereich sind damit dem Experimentator zugänglich. Es kann damit geprüft werden, wie sich die Physik beim Übergang von drei auf zwei Dimensionen ändert. Theoretische Modelle /1/ werden somit auf ihre Richtigkeit und Realitätsnähe getestet. Von besonderer Bedeutung sind zweidimensionale magnetische Systeme, nicht zuletzt vom technisch-wirtschaftlichen Standpunkt. Die atemberaubende Entwicklung auf dem Gebiet der Speichertechnologie verlangt nach neuen und besseren Systemen mit höherer Speicherdichte. Die Grundlagenforschung ist auch hier Ausgangspunkt neuer Entwicklungen. Der erste Teil dieser Dissertation ist den Grundlagen des Magnetismus in zwei Dimensionen und hier insbesondere dem magnetischen Phasenübergang gewidmet.

Theoretische Voraussagen zu zweidimensionalen Systemen sind auf der Basis von Modellvorstellungen seit Jahrzehnten bekannt. Einerseits gibt

es das Theorem von Mermin und Wagner /2/. Dieses Theorem besagt, daß in einem isotropen zweidimensionalen System mit kurzreichweitiger Wechselwirkung keine langreichweitige Ordnung (spontane Magnetisierung) oberhalb $T = 0 \text{ K}$ existiert.

Andererseits ist bekannt, daß z.B. Anisotropien, die in magnetischen Systemen vorkommen, eine endliche Magnetisierung hervorrufen /3,4/. Diese Magnetisierung nähert sich dem kritischen Punkt nach einem Potenzgesetz der Form $M \sim (1-T/T_c)^\beta$. β ist ein kritischer Exponent, der nach theoretischen Modellen /1/ für zweidimensionale Systeme gleich $1/8$ sein sollte.

Von allgemeiner Bedeutung ist die Universalitätshypothese, die in den 70er Jahren u.a. von dem Nobelpreisträger K. Wilson /5/ aufgestellt wurde. Nach dieser Hypothese sind kritische Exponenten sogenannte universelle Größen, die nur von der Anzahl der Komponenten des Ordnungsparameters und der Dimension des Raumes abhängen. Die kritische Temperatur hingegen ist eine nichtuniverselle Größe, die von der Symmetrie und Stärke der Wechselwirkung abhängig ist.

Die quantitative Prüfung dieser Voraussagen an einem geeigneten System ist ein Teil dieser Arbeit (Kap.2). Dünne Fe-Filme (1-3 Atomlagen (ML)) auf Au haben sich als zweidimensionales Modellsystem erwiesen. Günstige Voraussetzungen sind: a) Eisen, der typische Ferromagnet schlechthin wächst auf Au(100) lagenweise auf, was entscheidend für eine definierte Grenzfläche und Schichtdicke ist, und b) Gold ist nicht magnetisch, d.h. der Magnetismus ist nahezu vollständig auf die Fe-Schichten beschränkt /6/.

Es ist uns gelungen, Fe-Filme auf Au(100) im Monolagenbereich herzustellen, die als zweidimensionale Systeme betrachtet werden können. Als Sonde für die Magnetisierung solcher dünner Schichten setzen wir eine höchst oberflächenempfindliche Methode ein, die spinpolarisierte niederenergetische Elektronenbeugung (SPLEED). Aufgrund des Austausch- teils des Coulomb-Potentials werden die auftreffenden niederenerge-

tischen Elektronen, abhängig von ihrer Spinorientierung und dem Magnetisierungszustand der Probe unterschiedlich gestreut /7/. Die reflektierten Intensitäten $R\uparrow$, $R\downarrow$ für den Spin der einfallenden Elektronen parallel und antiparallel zur Probenmagnetisierung sind im allgemeinen unterschiedlich, und es ergibt sich eine Spin-Asymmetrie $A_{\text{ex}} = (R\uparrow - R\downarrow) / (R\uparrow + R\downarrow)$, die proportional zur Magnetisierung ist /8/. Damit haben wir das Vorhandensein von Ferromagnetismus bis hinab zu Schichtdicken von 1 ML festgestellt. Diese Filme zeigen einen scharfen magnetischen Phasenübergang 2. Ordnung bei einer dickenabhängigen Curie-Temperatur. Wir beobachten ein Potenzgesetzverhalten der Magnetisierung in der Nähe von T_c mit einem kritischen Exponenten $\beta = 0,22 \pm 0,02$. β ist im Bereich von einigen Monolagen schichtdickenunabhängig. Typische Werte von β für zweidimensionale Universalitätsklassen sind $\beta \leq 0,2$. Für dreidimensionales, volumenartiges Fe gilt $\beta = 0,38$ /9/ und für die Oberfläche eines Fe-Kristalls wurde sogar $\beta \simeq 0,8$ gemessen /10/. Daraus folgt, daß wegen des an dünnen Schichten gemessenen Wertes von β dieser tatsächlich zu einer anderen, der zweidimensionalen Klasse gehört und der kritische Exponent von der Dimensionalität des Systems abhängt. Die Schichtdickenunabhängigkeit von β zeigt dessen Unabhängigkeit von der Stärke der Wechselwirkung. T_c hingegen, das an diese Stärke gekoppelt ist, erweist sich als stark dickenabhängig. Damit ist ein Beweis der Universalitätshypothese für ein zweidimensionales System erbracht.

Zusammenfassend wurden in diesem Teil der Arbeit folgende drei Hauptergebnisse erzielt:

- 1) Ferromagnetische monoatomare Schichten höchster Perfektion sind herstellbar.
- 2) Die für dreidimensionalen Systeme typischen Merkmale des Ferromagnetismus werden auch in zwei Dimensionen beobachtet.
- 3) Die Universalitätshypothese gilt auch für zwei Dimensionen. Zweidimensionale Universalitätsklassen unterscheiden sich von denen anderer Dimensionen.

Im Rahmen dieser Arbeit über Phasenübergänge an Systemen mit reduzierter Koordinationszahl wird im zweiten Teil der Dissertation (Kap. 3) der Phasenübergang fest-flüssig an der (110)-Oberfläche von Pb untersucht.

Der Phasenübergang fest-flüssig im Volumen stellt einen typischen Übergang 1. Ordnung dar und ist seit langem erforscht /11/. Das Verhalten der Oberfläche des Festkörpers in der Nähe des Schmelzpunktes T_m hat hingegen erst vor wenigen Jahren die Aufmerksamkeit der Physiker erregt. Dies ist hauptsächlich der Verdienst von Frenken und van der Veen, die 1985 experimentell eindrucksvoll gezeigt haben, daß die (110)-Oberfläche von Pb deutlich unterhalb von $T_m = 600,7$ K schmilzt /12/. Diese Entdeckung wurde durch LEED-Untersuchungen von Prince et al. /13/ bestätigt: Die Intensitäten I_G der Beugungsreflexe bei der Elektronenbeugung an der Pb(110)-Oberfläche verschwinden bereits deutlich unterhalb T_m . Da die Anwesenheit der Beugungsreflexe von der Translationssymmetrie des Systems abhängt, zeigt dieses Experiment, daß die Oberfläche (1-2 Schichten) umordnet, während das Volumen noch völlig geordnet ist.

Obwohl das Oberflächenschmelzen heute ein sowohl theoretisch, als auch experimentell gut beschriebener Vorgang ist, kennt man weder die Ordnung des Übergangs, noch den dazugehörigen kritischen Exponenten /14/. Es ist durchaus nicht selbstverständlich, daß das Oberflächenschmelzen einen Phasenübergang 1. Ordnung (wie im Volumen) darstellt. Es besteht theoretisch die Möglichkeit, daß der Vorgang an der Oberfläche kontinuierlich, d.h. 2. Ordnung ist /15/.

Das zweite große Ziel dieser Arbeit bestand nun darin, durch Untersuchung dieses Ordnungs-Unordnungsübergangs die Art der Ordnung und gegebenenfalls den kritischen Exponenten zu bestimmen.

Als Sonde wurden ebenfalls spinpolarisierte Elektronen (SPLEED) eingesetzt. Gemessen werden wiederum die Intensitäten der an der Probenober-

fläche gebeugten Elektronen (diesmal jedoch ohne Magnetisierung der Probe) in Abhängigkeit des Spins der einfallenden Elektronen ($R\uparrow$: Spin nach "oben"; $R\downarrow$: Spin nach "unten"; bei " $\uparrow$ " steht der Spin parallel zur Normale der Streuebene). In diesem Fall erhält man eine Spin-Asymmetrie, die durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung entsteht und daher auch Spin-Bahn Asymmetrie A_{so} genannt wird. Es ist $A_{so} = (R\uparrow - R\downarrow) / (R\uparrow + R\downarrow)$. Entsprechend der unterschiedlichen Definitionen der Intensitäten R ist dieser Term A_{so} deutlich von A_{ex} zu unterscheiden. In der Tat können bei magnetischen Systemen beide Asymmetrien gemessen werden.

In dieser Arbeit wird gezeigt daß:

- 1) $A_{so}(T)$ liefert eine "energieähnliche" Singularität am Phasenübergang, d.h. der nichtanalytische Teil von A_{so} ist entweder
 - a) proportional zu $(1-T/T_c)^{1-\alpha}$ für einen Phasenübergang 2. Ordnung
 - oder
 - b) diskontinuierlich für einen Phasenübergang 1. Ordnung
- 2) An der (110)-Oberfläche von Pb ist A_{so} bei $T_s = 527 \pm 3$ K unstetig, d.h. das Schmelzverhalten dieser Oberfläche ist ein Phasenübergang 1. Ordnung.

2. Ultradünne Fe-Schichten auf Au(100) – die experimentelle Verwirklichung einer zweidimensionalen Universalitätsklasse

Phasenübergänge sind in der Natur von allgemeiner Bedeutung. Es sind kollektive Phänomene, die das Zusammenwirken von unzähligen Atomen, Molekülen etc. im Rahmen eines makroskopischen Systems kennzeichnen. Charakteristisch für einen Phasenübergang ist die Änderung des Zustands des Systems bei einer bestimmten Temperatur, der kritischen Temperatur T_c . Beim Magnetismus verschwindet beispielsweise die Magnetisierung bei der Temperatur T_c , die Curie-Temperatur genannt wird. Ein Maß für die kollektive Ordnung unterhalb T_c stellt der Ordnungsparameter η dar. Beispiele für Ordnungsparameter sind die reduzierte Magnetisierung $M(T)/M_0$ beim ferromagnetisch-paramagnetischen Phasenübergang und die mittlere Auslenkung $\vec{u}$ der Atome aus ihrer geordneten Lage bei einem Ordnungs-Unordnungsübergang (Schmelzen). Der Ordnungsparameter hat für $T < T_c$ Werte von $0 < \eta < 1$, verschwindet scharf bei $T \simeq T_c$ und ist oberhalb T_c gleich Null. Anhand des Verhaltens von η in der Nähe der Curie-Temperatur unterscheidet man zwei Arten von Phasenübergängen:

- a) Den Phasenübergang 1. Ordnung, der durch eine diskontinuierliche Änderung von η gekennzeichnet ist (z.B. Schmelzen, Kristallisation)
- b) Den Phasenübergang 2. Ordnung, bei dem η sich kontinuierlich ändert (z.B. Magnetismus, Mischung-Entmischung bei binären Flüssigkeiten)

Es ist ein wichtiges Ergebnis der theoretischen Physik, daß das Verschwinden von η beim Übergang 2. Ordnung in der Nähe von T_c durch ein einfaches Potenzgesetz der Form

$$\eta = C \cdot t^\beta \quad (T \leq T_c) \quad (2.1)$$

beschrieben werden kann, wobei C eine Konstante, $t=(1-T/T_c)$ die reduzierte Temperatur und β ein sogenannter kritischer Exponent ist. Auch andere physikalische Größen wie die spezifische Wärme, die Suszeptibilität und die Kohärenzlänge zeigen in der Nähe von T_c ein Verhalten, das mit weiteren kritischen Exponenten beschrieben werden kann. Da unsere Fe-Filme auf Au(100) echte zweidimensionale Systeme darstellen, ist das erste wichtige Ziel dieses Kapitels die Messung des kritischen Exponenten β für ein solches System.

Zusätzlich zum erwähnten Potenzgesetz wurde in den 70er Jahren eine faszinierende Hypothese, die sogenannte Universalitätshypothese /5/ aufgestellt. Ihre zwei wichtigen Aussagen haben mittlerweile eine breite Zustimmung erhalten:

- 1) Die kritischen Exponenten sind universelle Größen und hängen nur von der Anzahl der Komponenten n des Ordnungsparameters und von der Dimensionalität d des Systems ab. Systeme mit gleichem n und d haben die gleichen kritischen Exponenten und bilden eine Universalitätsklasse.
- 2) T_c , das von der Art und Stärke der Wechselwirkung abhängt, ist hingegen eine nichtuniverselle Größe und spiegelt Details des einzelnen Systems (z.B. Ferromagneten) wieder.

Die kritischen Exponenten sind theoretisch für eine ganze Reihe von Universalitätsklassen bekannt. Die Universalitätshypothese wurde für dreidimensionale ($d=3$) Festkörper mehrfach bestätigt. So haben die beiden Ferromagneten Fe und Ni unterschiedliche magnetische Momente ($\mu_{Fe}=2,22\mu_B$; $\mu_{Ni}=0,606\mu_B$) und Curie-Temperaturen, aber die gleichen Exponenten β : $\beta_{Fe}=0,379$ und $\beta_{Ni}=0,383$ /9/. Diese experimentellen β -Werte liegen sehr nahe am theoretischen Heisenberg-Wert von 0,365 /16/ für diese Klasse ($n=3$, $d=3$). Die Curie-Temperaturen weichen wegen der unterschiedlichen Wechselwirkung stark voneinander ab: Fe: $T_c=1043$ K und Ni: $T_c=627$ K. Die Universalitätshypothese ist folglich für diese beiden ferromagnetischen Systeme mit $n=3$ und $d=3$ sehr gut

erfüllt. Das zweite Ziel dieses Kapitels ist nun, die Universalitätshypothese für ein zweidimensionales System zu bestätigen, d.h. zu zeigen, daß unsere Filme einer anderen Universalitätsklasse angehören.

2.1 Aspekte zur Theorie des Magnetismus in zweidimensionalen isotropen Systemen

In drei Dimensionen ist die Theorie des magnetischen Phasenübergangs weitgehend entwickelt. Ein Weg zur Beschreibung des kritischen Bereichs mit thermodynamischen Mitteln soll hier kurz skizziert werden.

Die phänomenologische Landau-Theorie des Phasenübergangs behandelt das Verhalten der freien Energie $F_L(T, \eta)$ in der Nähe der kritischen Temperatur /17/. In diesem Fall ist der Ordnungsparameter η gleich der reduzierten Magnetisierung $M(T)/M_0$ des Systems. Da in der Nähe des Übergangspunktes η beliebig kleine Werte annimmt, kann F_L in der Nähe von T_c in eine Potenzreihe von η entwickelt werden:

$$F_L(T, \eta) = F_0 + A\eta^2 + B\eta^4 + \dots \quad (2.2)$$

A und B sind Funktionen von T. Terme mit ungeraden Potenzen fallen aus Symmetriegründen weg. Aus (2.2) läßt sich über einfache thermodynamische Beziehungen das kritische Verhalten von M ausrechnen. Man findet den kritischen Exponenten $\beta = 1/2$. Dieser ist, ähnlich zu demjenigen anderer "klassischer" Theorien (z.B. Molekularfeldnäherung) falsch. Neuere theoretische /16,18/ und experimentelle Untersuchungen /9/ liefern andere, mit der Universalitätshypothese verträgliche Exponenten. Der Grund, warum die klassischen Theorien falsche Exponenten liefern, liegt in der Vernachlässigung von Fluktuationen, d.h. Abweichungen der physikalischen Größen von ihren Mittelwerten. Beim Magnetismus sind dies Fluktuationen der Spindichte, z.B. Spinwellen

(Magnonen).

Die Landau-Theorie kann erweitert werden, indem in die Reihenentwicklung (2.2) ein Term eingeführt wird, der diesen Fluktuationen Rechnung trägt und eine kleine Korrektur darstellt. Für einen inhomogenen Körper (inhomogen in dem Sinne, daß Fluktuationen im Volumen vorhanden sind, d.h. $\eta = \eta(\vec{r})$) wird eine freie Energiedichte

$$f(T, \eta(\vec{r})) = f_L(T, \eta(\vec{r})) + g \cdot \left[\frac{\partial \eta(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \right]^2 \quad (2.3)$$

definiert. f_L ist entsprechend (2.2) die ungestörte freie Energiedichte, g ist ein Vorfaktor, der von der Kristallsymmetrie abhängt, und $\left[\frac{\partial \eta(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \right]^2$ beschreibt die räumlichen Fluktuationen des Ordnungsparameters.

Im 3-dimensionalen Raum ist folglich:

$$F(T, \eta) = \int_V \left[f_L(T, \eta(\vec{r})) + g \cdot (\nabla \eta(\vec{r}))^2 \right] d^3r \quad (2.4)$$

Das Landau Kriterium für die Stabilität des Ordnungsparameters bei endlichen Temperaturen lautet wie folgt:

$$\lim_{N, V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \left\langle \int (\nabla \eta(\vec{r}))^2 d^3r \right\rangle < \infty$$

wobei N die Anzahl der Teilchen im System und V das Volumen ist. Der Grenzwert stellt den thermodynamischen Limes dar. Durch Entwicklungen $(\nabla \eta(\vec{r}))$ in eine Fourier Reihe lässt sich $\frac{1}{V} \left\langle \int (\nabla \eta)^2 dr \right\rangle$ folgendermaßen berechnen:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V} \langle \int_V [\nabla \eta(\vec{r})]^2 d^3r \rangle &= \langle \frac{1}{V} \int_V \left(\sum_k u_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right) \cdot \left(\sum_{k'} u_{k'}^* e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \right) d^3r \rangle \\
&= \langle \frac{1}{V} \int_V \left(\sum_{kk'} u_k \cdot u_{k'}^* \cdot e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}} \right) d^3r \rangle \\
&= \langle \frac{1}{V} \sum_{kk'} u_k \cdot u_{k'}^* \cdot \int_V e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}} d^3r \rangle \\
&= \langle \frac{1}{V} \sum_{kk'} u_k \cdot u_{k'}^* \cdot \delta(\vec{k}-\vec{k}') \rangle \\
&= \langle \frac{1}{V} \sum_k u_k \cdot u_k^* \rangle
\end{aligned}$$

Holstein und Primakoff (Phys. Rev. 58, 1098 (1940)) haben gezeigt, daß u_k und u_k^* als Erzeuger- bzw. Vernichtoperatoren von Spinwellen dargestellt werden können. Folglich ist

$$\begin{aligned}
\lim_{N, V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \langle \int_V [\nabla \eta(\vec{r})]^2 d^3r \rangle &= \langle \sum_k n_k \rangle \\
&= \sum_k \langle n_k \rangle \\
&= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \langle n_k \rangle d^3k
\end{aligned}$$

Nach obiger Betrachtung ist $\langle n_k \rangle$ gleich der mittleren Anzahl der Spinwellen mit Wellenvektor $\vec{k}$ bei einer Temperatur T . Diese Besetzungszahl der Magnonen $\langle n_k \rangle$ gehorcht der Bose-Statistik.

Für kleine Energien $\epsilon(k) \ll k_B T$ gilt:

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp(\epsilon(k)/k_B T) - 1} \simeq \frac{k_B T}{\epsilon(k)} \quad (2.5)$$

Mit $\epsilon(k) = Dk^2$ (Magnonen im isotropen Heisenberg-Ferromagnet mit kurzreichweitiger Wechselwirkung; D ist ein Koeffizient) /17/ kann man

schreiben:

$$\int_{\text{BZ}} \langle n_{\vec{k}} \rangle d^3k \sim T \cdot \int_{\text{BZ}} \frac{1}{k^2} d^3k$$

Da ϵ nur von $|\vec{k}|$ abhängt, gilt:

$$\int_{V_k} d^3k = 4\pi \int_{V'_k} k^2 dk$$

Für dreidimensionale Systeme ($d = 3$) gilt daher:

$$\lim_{N, V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \langle \int_V [\nabla \eta(\vec{r})]^2 d^3r \rangle \sim T \cdot \int_{\text{BZ}} \frac{1}{k^2} k^2 dk = T \cdot \text{konst.} \quad (2.6)$$

Dieses Integral konvergiert auch für $\vec{k} \rightarrow 0$, d.h. die mittlere Stärke der Auslenkungen der Spins ist eine endliche Größe: Anhand der Beziehung (2.4) kann man bei niedrigen Temperaturen eine spontane Magnetisierung $M(T)$ berechnen /17,19/.

Für $d = 2$ lautet das Ergebnis aber:

$$\lim_{N, V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \langle \int_{V'} [\nabla \eta(x,y)]^2 d^2r \rangle \sim T \cdot \int_{\text{BZ}} \frac{1}{k^2} k dk = T \cdot \int_{\text{BZ}} \frac{1}{k} dk \quad (2.7)$$

Dieses Integral divergiert für $\vec{k} \rightarrow 0$ wie $\ln|\vec{k}|$. Die Fluktuationen überwiegen und die starke Auslenkung der Spins aus der geordneten Lage verhindert eine spontane Magnetisierung bereits bei $T \geq 0$ K. Für $d = 1$ divergiert das Integral ebenfalls. Also hat man auch hier keine langreichweitige Ordnung.

Das Nichtvorhandensein von langreichweitiger Ordnung für $d = 1$ und $d = 2$ wurde von Mermin und Wagner /2/ exakt bewiesen.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Theoretische Berechnungen zeigen,

daß in ein- und zweidimensionalen Systemen mit isotroper kurzreichweitiger Austauschwechselwirkung keine langreichweitige Ordnung, d.h. spontane Magnetisierung bei $T \geq 0$ K existieren kann. Mit anderen Worten: Ferromagnetismus in zwei Dimensionen ist nicht selbstverständlich.

Die Frage lautet nun: Wie verhalten sich reale zweidimensionale Systeme tatsächlich?

2.2 Herstellung ultradünner Fe-Filme

Die Herstellung frei schwebender Filme im Monolagenbereich ist nicht möglich. Man ist daher darauf angewiesen, solche Filme auf geeigneten Substraten aufwachsen zu lassen. Es treten dabei grundsätzlich drei Probleme auf, die wir beim System Fe/Au(100) gelöst haben /20,21/.

1. Geeignete Wahl des Systems Filmmaterial-Substrat

Dabei ist es günstig, wenn die Gitterkonstante des Filmmaterials möglichst gut zu der des Substrats paßt. Für Fe-Schichten auf Au(100) ist das der Fall (s. Abb.2.1).

Außerdem sollte das Substrat nicht magnetisch sein, damit der Magnetismus auf die Adsorbatschicht beschränkt bleibt. Freeman et al. /6/ haben berechnet, daß die oberste Au-Atomlage aufgrund der Hybridisierung zwischen dem Fe 3d-Band und dem Au 4d-Band nur sehr schwach magnetisiert ist. Das effektive magnetische Moment pro Au-Atom der oberen Schicht beträgt nur $0,03 \mu_B$. Im Vergleich dazu beträgt das magnetische Moment pro Fe-Atom einer Monolage $2,97 \mu_B$. Spinpolarisierte Auger-Spektroskopie an Au zeigt /22/, daß in Fe/Au das Au-Substrat keinen meßbaren Beitrag zum Magnetismus liefert.

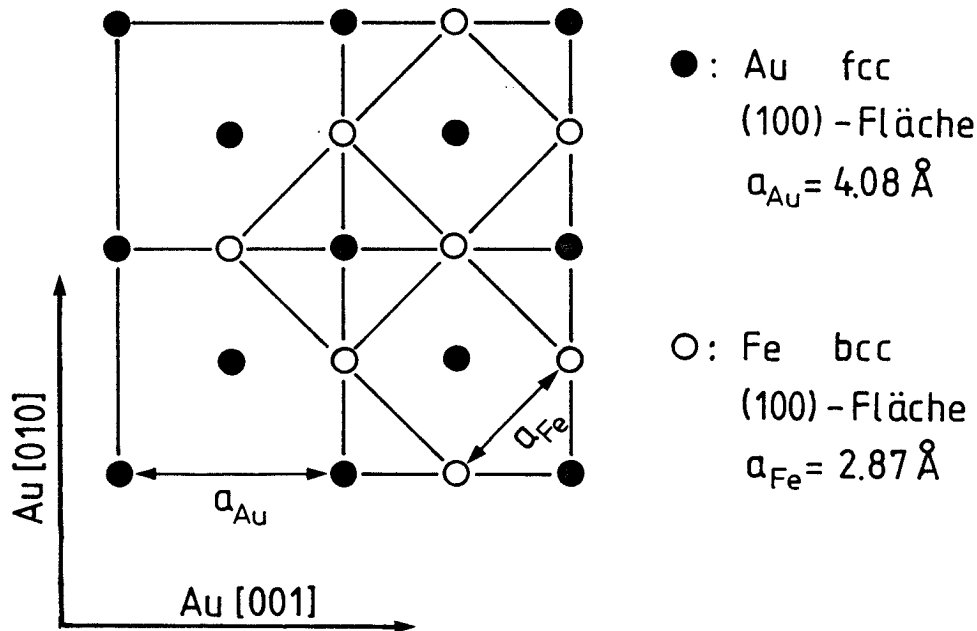


Abb.2.1: Struktur der Au(100)-Oberfläche und der um 45° gedrehten Fe(100)-Filmoberfläche. Eingezeichnet sind die Au[010]- und [001]- Achsen.

2. Geeignete Aufdampfbedingungen

Es ist selbstverständlich, daß die Güte des Ultrahochvakuums (UHV), die Sauberkeit des einkristallinen Substrats, die Reinheit des zu verdampfenden Materials und die Aufdampfrate entscheidend sind. Die Schichten wurden bei einem Druck $P \approx 3 \times 10^{-10}$ Torr (Basisdruck $P_0 \leq 8 \times 10^{-11}$ Torr) aufgedampft. Die verwendeten Au(100)-Einkristalle (Reinheit 99,999 %) wurden per Hand poliert ($0,25 \mu$ - Polierpaste) und im UHV durch Zyklen von Ar^+ -Sputtern und Ausheizen bis 700°C gereinigt. Die Kontrolle der Sauberkeit erfolgte mit Hilfe der Auger-Spektroskopie. Die Reinigungszyklen wurden bis zur Nachweisgrenze von Verunreinigungen durchgeführt. Als Bestätigung erhält man in LEED-Beugungsbild die bekannte (5×20) - Rekonstruktion des sauberen Goldes. Das Fe-Material (Reinheit 99,99 %) wurde tiegelfrei durch

Elektronenbeschuß verdampft /21/.

3. Kontrolle der Morphologie und Schichtdicke

Die Herstellung wohldefinierter Schichten mit Dicken im Monolagenbereich ist die Grundvoraussetzung einer aussagekräftigen Interpretation der Messungen. Die gezielte Steuerung magnetischer Eigenschaften hängt davon ab, wie genau das Wachstumsverhalten kontrolliert werden kann. Das Filmmaterial muß dazu lagenweise aufwachsen /20/. Interdiffusion und Clusterbildung müssen ausgeschlossen werden. Ein entscheidender Punkt dabei ist die Substrattemperatur. Einerseits muß sie hoch genug sein, um die Beweglichkeit der Atome auf der Oberfläche zu ermöglichen. Nur so können sie ihren geordneten Platz finden. Andererseits muß die Temperatur niedrig genug sein, um Interdiffusion und Clusterbildung zu verhindern.

Es wurden von uns sehr intensive Studien zum Wachstumsverhalten durchgeführt /20/. Die Dampfrate von ca. 0,1 ML/min. konnte durch stabile Verdampfungstemperaturen konstant gehalten werden. Wir finden, daß bei Raumtemperatur die besten Fe-Schichten auf Au(100) aufwachsen.

Als Standardmethoden zur Bestimmung des Wachstumsverhaltens und der Schichtdicke bieten sich Methoden wie die Auger-Spektroskopie und LEED /23/ aber auch XPS /24/ oder die Messung von RHEED-Oszillationen /25/ an. In der vorliegenden Arbeit wurden die ersten beiden Methoden, einschließlich der Beugung spinpolarisierter Elektronen (SPLEED) eingesetzt. Die bessere Methode stellt dabei die Auger-Spektroskopie dar, da man mit ihrer Hilfe das Wachstumsverhalten genau untersuchen kann. Das Prinzip ist einfach. Betrachtet man z.B. die Auger-Elektronen des Substrats, so wird das Signal, das durch diese Elektronen entsteht mit zunehmend aufgedampftem Material gedämpft, bis es bei einer bestimmten Schichtdicke ganz verschwindet. Der Dämpfungsfaktor ist proportional $\exp(-d/\lambda)$, wobei d die Filmdicke und λ eine charakteristische freie Weglänge ist. Dieser Dämpfungsfaktor gilt genau genommen nur für die

Zeiten t_{i+1} während des Dampfens, wenn die oberste Lage i gerade vollständig ist, und die nächste $i+1$ -te noch nicht begonnen hat zu wachsen. Zwischen solchen Zeiten werden die Gitterplätze, die zur gleichen Lage gehören (konstante Dampfrate vorausgesetzt) nach und nach aufgefüllt. Eine zunehmende Anzahl von Auger-Elektronen aus dem Substrat werden somit mit dem gleichen Faktor gedämpft. Die Dämpfung nimmt linear mit der Aufdampfzeit zu. Trägt man das Auger-Signal in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit auf, so erhält man einen Polygonzug, dessen Knickpunkte auf einer Exponentialfunktion liegen. Die gleichmäßigen Abstände dieser Knickpunkte zeigen die Vervollständigung der einzelnen Atomlagen und können zur Eichung der Schichtdicke herangezogen werden.

Die Messung des Auger-Signals des aufgedampften Materials liefert einen steigenden Polygonzug, wobei die Knicke zu gleichen Zeiten auftreten. Aus der Steigung des Polygonzuges und der Schärfe der Knicke lassen sich Rückschlüsse über Interdiffusion und Clusterbildung ziehen /20/. Interdiffusion z.B. bewirkt ein Abrunden der Kurve.

Beim Aufdampfen wurde die $\text{Au } N_{67}\text{VV}$ -Augerlinie bei 69eV verfolgt (Abb.2.2b). Dieses Signal zeigt als Funktion der Dampfzeit einen Polygonzug mit zwei deutlichen Knicken, die auf einer Exponentialfunktion liegen. Dieses beweist ein lagenweises Wachstum von Fe auf Au(100). Der Polygonzug wurde durch einen Computer-Fit bestimmt, wobei die quadratischen Abweichungen durch Variation der Position der Knicke minimalisiert wurden. Damit konnten über die Periodizität der Position der Knicke Schichtdickenmessungen durchgeführt werden.

Eine eindrucksvolle Schichtdicken-Eichmethode für Monolagen konnten wir während unserer Vorversuche mit SPLEED entwickeln. Es stellte sich heraus, daß erst bei der Schichtdicke, die dem Auger-Signal einer vollständigen Monolage entspricht, die magnetische Austauschsymmetrie A_{ex} bei Raumtemperatur von Null verschiedene Werte annimmt (Abb.2.2a). Langreichweitige Ordnung, dargestellt durch A_{ex} , setzt also genau bei

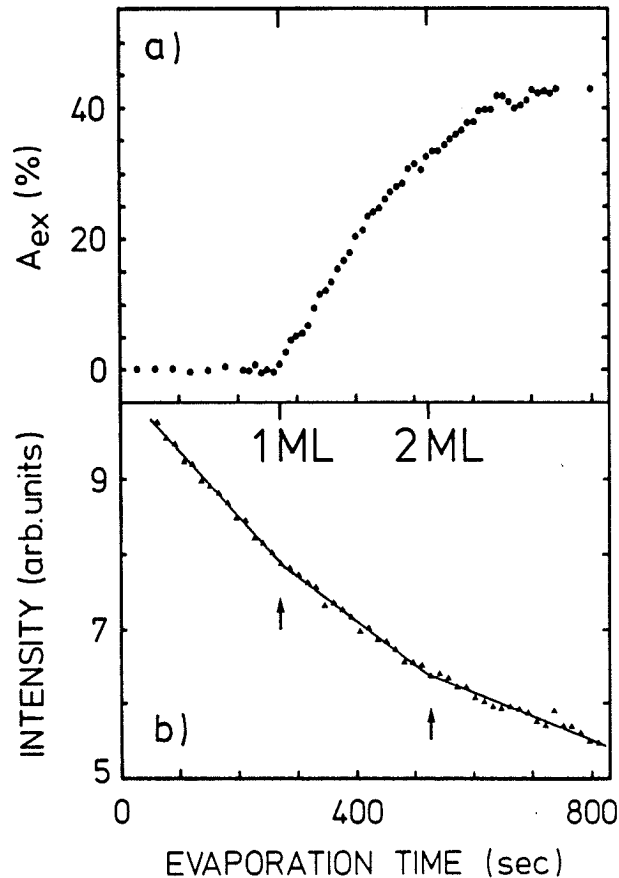


Abb.2.2 a) Austauschsymmetrie als Funktion der Aufdampfzeit von Fe auf Au(100). Die Substrattemperatur beträgt 300 K. Der plötzliche Einsatz langreichweitiger Ordnung bei einer Monolage bewirkt das Anwachsen von A_{ex} .

b) Auger-Amplitude der 69 eV Au-Augerlinie als Funktion der Aufdampfzeit. Die Pfeile deuten die im Text beschriebenen Knickpunkte an.

einer Monolage ein. Wahrscheinlich erfolgt das, weil eine Monolage die einfachste Einheit darstellt, bei der die Atome eine volumenähnliche kristalline Anordnung und Dichte besitzen.

Die Untersuchung des Wachstumsverhaltens und die Schichtdickenbestimmung liefern folgende Ergebnisse:

- a) Fe-Filme bis zu ca. 10 Monolagen zeigen scharfe LEED-Reflexe, d.h. sie sind geordnet aufgewachsen. Bereits bei einer Bedeckung von 0,2 ML Fe geht die (5 x 20) - Rekonstruktion von Au in eine (1 x 1) - Struktur über, die dann unverändert bleibt.
- b) Der zeitliche Verlauf des Auger-Signals während des Aufdampfens weist auf ein deutliches Lagenwachstum hin und kann daher als Schichtdicken-Eichung eingesetzt werden.
- c) Die Experimente zeigen, daß die Abweichung vom Lagenwachstum weniger als 10 % beträgt /20/.
- d) SPLEED kann als direkte Methode zum Kalibrieren der Schichtdicke im Bereich von Monolagen verwendet werden.
- e) Die Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung liegt bei $\pm 0,1$ Monolage.

2.3 Die Beugung spinpolarisierter niederenergetischer Elektronen - SPLEED

Der experimentelle Zugang zu magnetischen, dünnen Filmen erfordert eine Meßmethode, die erstens nur auf wenige Oberflächenlagen, und zweitens auf geringe Magnetisierungen der Oberfläche empfindlich ist. Eine der dafür geeignetesten Methoden stellt SPLEED dar. Niederenergetische Elektronen (Primärenergie $E_p < 20$ eV) haben mittlere freie Weglängen λ von 1-2 Monolagen /26/ und zeigen bereits mit schwach magnetisierten Oberflächen eine starke Austausch-Wechselwirkung.

Als Quelle für spinpolarisierte Elektronen sind GaAs-Kristalle sehr gut geeignet. Man nutzt hier Anregungen vom Spin-Bahn-aufgespaltenen Valenzband ins Leitungsbandminimum mit zirkular polarisiertem Licht aus

/27/. Durch Bedampfen der GaAs-Oberfläche mit Cs und O_2 läßt sich das Vakuumniveau in der Nähe des Minimums des Leitungsbandes absenken /28/, und die angeregten spin-polarisierten Elektronen können ins Vakuum austreten. Zur Anregung eines Photoelektrons wird eine Photonenenergie $h\nu$ mit $h\nu \simeq E_g$ (Bandlücke) gebraucht. In unserem Fall wird als Lichtquelle ein linear polarisierter HeNe-Laser (5mW; $h\nu = 1,96\text{eV}$) verwendet. Das Laserlicht wird mit Hilfe einer Pockelszelle in zirkular polarisiertes Licht umgewandelt. Die Quantisierungsachse der spinpolarisierten Photoelektronen ist senkrecht zur Halbleiteroberfläche, also parallel zur Flugrichtung. Mit Hilfe eines 90° - Kugelkondensators werden die Elektronen umgelenkt, so daß sie nun transversal polarisiert sind. Danach werden sie mit Hilfe einer Elektronenoptik auf die gewünschte Energie beschleunigt und auf die Probe fokussiert. Unmittelbar nach dem Aktivieren mit Cs und O_2 erhält man Photoströme von $15 \mu\text{A}/(\text{mW-Laserleistung})$. Diese Intensität fällt in den ersten Stunden aber stark ab und erreicht dann einen zeitlich gesehen flachen Verlauf. Dann erst erfolgten die Messungen. Im Betriebszustand beträgt die Intensität der photoemitierten Elektronen ca. $5 \times 10^{-7}\text{A}$ ($0,1 \mu\text{A}/\text{mW}$) und die Polarisation beträgt typischerweise 25 %. Der Polarisationsgrad $P_0 = |\vec{P}_0|$ ist folgendermaßen definiert:

$$P_0 = \frac{I^\uparrow - I^\downarrow}{I^\uparrow + I^\downarrow}$$

wobei $I^\uparrow$ ($I^\downarrow$) den Anteil der Photoelektronen mit Spin nach oben (unten) darstellt. Der Polarisationsgrad wurde mit einem an die Experimentkammer angeflanschten Mott-Detektor mehrmals nachgeprüft. Die Probe befindet sich während der Messungen in einer Helmholtzspule und kann in positiver bzw. negativer Richtung senkrecht zur Streuebene magnetisiert werden. Gemessen wird in Remanenz ($H = 0$) am 00-Strahl. Das hier eingesetzte SPLEED-Experiment ist in Abb.2.3 schematisch dargestellt. Es wurde von Alvarado et al. /29/ aufgebaut. Die an der Probe elastisch gestreuten Elektronen werden im Analysator nach Streuwinkel, Energie und Strahlintensität untersucht. Der Analysator besteht im wesentlichen

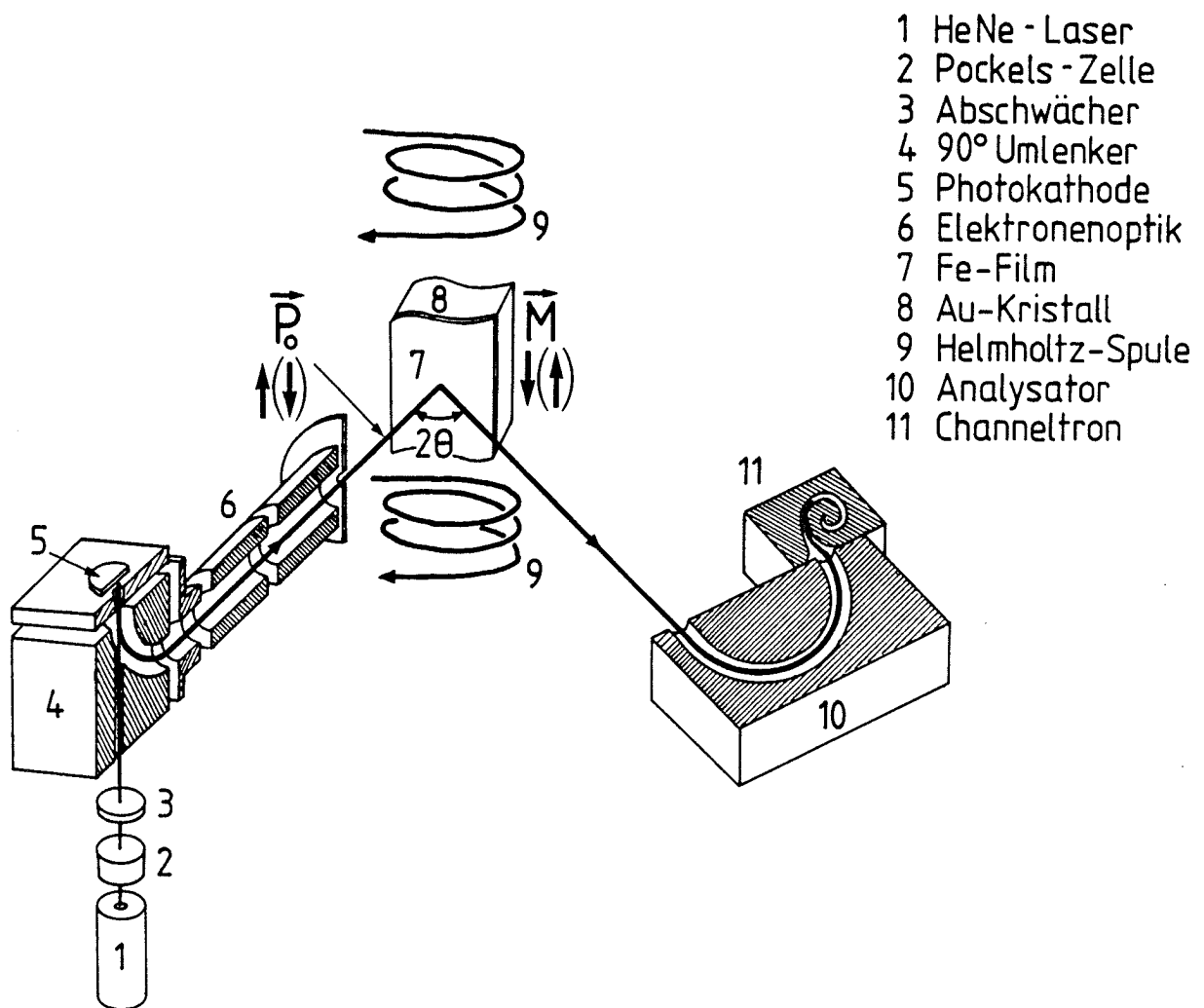


Abb.2.3: Schematische Darstellungen des SPLEED-Experiments. Der Analysatorteil kann in der Streuebene in jeden Winkel $14^\circ \leq \theta \leq 83^\circ$ gefahren werden.

aus einem 180° - Kugelkondensator mit einem Akzeptanzwinkel von $\pm 1^\circ$ und einer Energieauflösung von $\Delta E = 0,22\text{eV}$.

Mit Hilfe eines Kleincomputers wird die Polarisation $\sigma = +/-$ der Elektronen, bzw. die Magnetisierungsrichtung $\mu = +/-$ der Probe gesteuert. Man erhält damit vier Intensitäten I_σ^μ je nach μ bzw. σ .

Die Streuung eines Elektrons in einem Festkörper wird zwar durch einen Coulombterm dominiert, aufgrund seines Spins erfährt es aber zusätzlich im wesentlichen zwei Wechselwirkungen /30/. Es ist zum einen die **Spin-Bahn-Wechselwirkung**, deren Stärke im allgemeinen proportional zum Quadrat der Ordnungszahl des streuenden Atoms ist. Aus der Dirac-Gleichung folgt /7/

$$V_{so} \simeq \sum_i f_{sl} (\vec{r} - \vec{r}_i) \cdot \vec{s} \cdot \vec{L}_i \quad (2.8)$$

wobei $\vec{r}$ die Position des einfallenden Elektrons mit Spin $\vec{s}$, $\vec{r}_i$ die Position des i-ten Atoms und $\vec{L}_i = (\vec{r} - \vec{r}_i) \times \vec{p}$ der Drehimpuls sind.

Als Folge des Pauli-Prinzips muß die Elektronenwellenfunktion antisymmetrisch sein. Das führt zur Austauschwechselwirkung V_{ex}

$$V_{ex} = \sum_i J(\vec{r} - \vec{r}_i) \cdot \vec{s} \cdot \vec{S}_i \quad (2.9)$$

wobei $J(\vec{r} - \vec{r}_i)$ das Austauschintegral und $\vec{S}_i$ der Spin des i-ten Streuzentrums sind.

Die durch V_{so} und V_{ex} verursachten Streuasymmetrien lassen sich trennen /31/, wenn aus den vier gemessenen Intensitäten I_{σ}^{μ} folgende zwei Größen gebildet werden:

$$a) \quad A_{ex} = \frac{I_{+}^{+} - I_{-}^{+} - I_{+}^{-} + I_{-}^{-}}{I_{+}^{+} + I_{-}^{+} + I_{+}^{-} + I_{-}^{-}} \cdot \frac{1}{|\vec{p}_0|} \quad (2.10)$$

wird durch V_{ex} verursacht und

$$b) \quad A_{so} = \frac{I_{+}^{+} - I_{+}^{-} + I_{-}^{+} - I_{-}^{-}}{I_{+}^{+} + I_{+}^{-} + I_{-}^{+} + I_{-}^{-}} \cdot \frac{1}{|\vec{P}_0|} \quad (2.11)$$

kommt durch V_{so} zustande.

Der Faktor $1/|\vec{P}_0|$ trägt der jeweiligen Polarisation des einfallenden Elektronenstrahls Rechnung, wobei in unserem Fall $|\vec{P}_0| \simeq 25\%$ ist.

In kinematischer Näherung, d.h. wenn nur die Einfachstreuung berücksichtigt wird, ist A_{ex} proportional zur Komponente des Ordnungsparameters senkrecht zur Streuebene. Das kann man zeigen, indem man den folgenden Hamiltonoperator (ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-WW) für die Wechselwirkung annimmt und den Streuquerschnitt in Born'scher Näherung berechnet:

$$H = \sum_j (V(\vec{r}-\vec{r}_j) + J(\vec{r}-\vec{r}_j) \cdot \vec{s} \cdot \vec{S}_j) \quad (2.12)$$

Dabei ist $V(\vec{r}-\vec{r}_j)$ das Coulomb-Potential, $J(\vec{r}-\vec{r}_j)$ das Austauschintegral, $\vec{s}$ der Spin des einfallenden Elektrons an Ort $\vec{r}$ und $\vec{S}_j$ der Gesamtspin am Gitterplatz $\vec{r}_j$.

Es sei:

$$\bar{V}_j(\vec{r}-\vec{r}_j) := [V(\vec{r}-\vec{r}_j) + J(\vec{r}-\vec{r}_j) \cdot \vec{s} \cdot \vec{S}_j]$$

Betrachtet wird eine elastische Streuung ebener Wellen

$$\varphi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} / (2\pi)^{3/2}$$

bzw. die auslaufenden Wellen

$$\varphi_{\vec{k}'}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} / (2\pi)^{3/2}$$

Es sei $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ der Impulsübertrag. Dann gilt für die Streuamplitude in Born'scher Näherung:

$$\begin{aligned} A(\vec{q}) &= - \frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \sum_j \langle \varphi_{\vec{k}'} | \bar{V}_j | \varphi_{\vec{k}} \rangle \\ &= - \frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \sum_j \left[\int_V \frac{e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \bar{V}_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \cdot \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} d^3r \right] \end{aligned}$$

mit $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_j$ folgt

$$A(\vec{q}) = - \frac{m}{2\pi \hbar^2} \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \int_{V'} \bar{V}_j(\vec{r}') \cdot e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}'} d^3r'$$

Im Integral steht die Fouriertransformierte des Potentials:

$$A(\vec{q}) = - \frac{m}{2\pi \hbar^2} \sum_j \bar{V}_j(\vec{q}) \cdot e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}$$

Ausgeschrieben, mit den Fouriertransformierten der beiden Potentialanteile folgt

$$A(\vec{q}) = - \frac{m}{2\pi \hbar^2} \sum_j \left[V_j(\vec{q}) + J_j(\vec{q}) \cdot \vec{s} \cdot \vec{S}_j \right] \cdot e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}$$

Die Intensität der gestreuten Elektronen bei der Temperatur T ergibt sich aus dem Quadrat der Streuamplitude:

$$\begin{aligned}
I(\vec{q}) = & \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^2 \sum_{i,j} [V_j(\vec{q}) V_i^*(\vec{q}) + J_j(\vec{q}) J_i^*(\vec{q}) \cdot (s^z)^2 \cdot \langle S_j^z S_i^z \rangle \\
& + V_j(\vec{q}) J_i^*(\vec{q}) \cdot s^z \cdot \langle S_i^z \rangle \\
& + V_i^*(\vec{q}) J_j(\vec{q}) \cdot s^z \cdot \langle S_j^z \rangle] \cdot e^{-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \quad (2.13)
\end{aligned}$$

dabei ist: $\langle S_j^z \rangle$: mittlerer Spin am Ort j
 $\langle S_j^z S_i^z \rangle$: Spin-Spin Korrelationsfunktion
 z : Richtung der Majoritätsspins

Daraus läßt sich die Austauschsymmetrie A_{ex} nach (2.10) berechnen.

Übrig bleibt folgender Ausdruck:

$$A_{\text{ex}}(\vec{q}) = \frac{\sum_{ji} [V_j(\vec{q}) J_i^*(\vec{q}) \cdot \langle S_i^z \rangle + V_i^*(\vec{q}) J_j(\vec{q}) \cdot \langle S_j^z \rangle] \cdot e^{-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)}}{\sum_{ji} [2V_j(\vec{q}) V_i^*(\vec{q}) + \frac{1}{2} J_j(\vec{q}) J_i^*(\vec{q}) \cdot \langle S_j^z S_i^z \rangle] \cdot e^{-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)}}$$

Im Fall einer Monolage oder im Fall von Oberflächen und dünnen Filmen wenn die magnetische Kohärenzlänge senkrecht zur Oberfläche groß ist gegenüber der Eindringtiefe λ der Elektronen, ist $\langle S_i^z \rangle$ gleich der Magnetisierung M für alle Streuzentren /8/. Da $|J(\vec{q})|^2 / |V(\vec{q})|^2 \ll 1$ gilt:

$$A_{\text{ex}}(\vec{q}) \simeq M(T) \cdot F(\vec{q}) \quad (2.14)$$

wobei $F(\vec{q})$ die Einzelheiten des Streuprozesses beinhaltet und im allgemeinen unbekannt ist.

In Born'scher Näherung ist demnach $A_{\text{ex}} \sim M$ dem Ordnungsparameter beim magnetischen Phasenübergang.

2.4 Ferromagnetismus ultradünner Fe-Filme auf Au(100)

Die Fe-Filme wurden unter den in Kap. 2.2 angegebenen Bedingungen aufgedampft. Da ein Lagenwachstum gewährleistet ist, interessierten uns vor allen Dingen Filme mit einer Schichtdicke $d \approx 1$ Monolage. Die optimalen Meßbedingungen wurden bei einer Primärenergie der Elektronen von $E_p = 12,7\text{eV}$ und einem Einfallswinkel $\theta = 22,5^\circ$ gefunden. Abb.2.4 zeigt ein Spektrum von A_{ex} als Funktion der Primärenergie bei dem während der Messungen verwendeten Streuwinkel. Der Verlauf dieses Spektrums ist nur im Rahmen einer genauen relativistischen LEED-Rechnung zu interpretieren und soll hier nicht weiter behandelt werden.

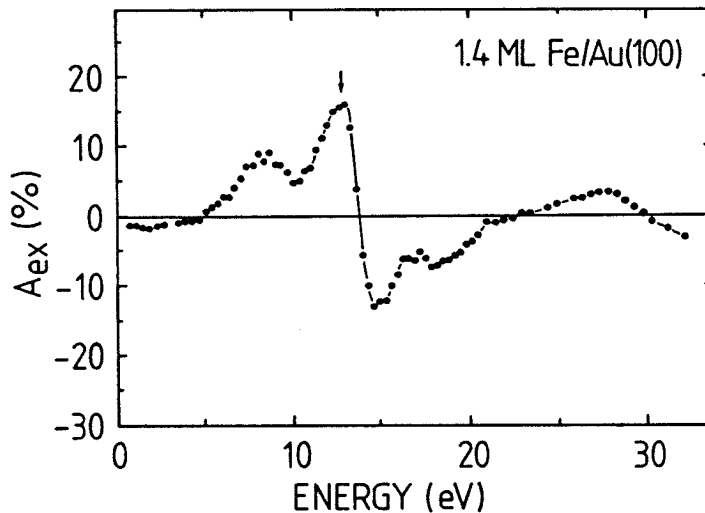


Abb.2.4: Austauschasymmetrie als Funktion der Energie der einfallenden Elektronen für 1,4 Monolagen Fe/Au(100). Der Pfeil markiert die in den $A_{\text{ex}}(T)$ eingesetzte Primärenergie. Der Einfallswinkel θ beträgt $22,5^\circ$.

Unsere Experimente zeigen eindeutig, daß $A_{\text{ex}} \neq 0$ ist für Schichtdicken ab einer Monolage, d.h. Filme im Monolagenbereich zeigen bei Raumtemperatur eine remanente Magnetisierung in der Filmebene. Das ist der

Beweis für die Existenz langreichweitiger Ordnung. In Abb.2.2a sieht man, daß die Magnetisierung als Funktion der Schichtdicke stark zunimmt. Sie geht bereits bei ca. 3 Monolagen in die Sättigung, was einer "Meßtiefe" von ca. 2 Atomlagen entspricht.

Mit einem Trick ist es uns sogar gelungen, an den hergestellten Filmen Hysteresiskurven zu messen. Dazu wurde der Film bis zur Sättigung remanent magnetisiert. Anschließend konnte durch Anlegen kleiner Magnetfelder in die entgegengesetzte Richtung der Ast einer Hysteresiskurve langsam durchgefahen werden. Die Abb.2.5 und 2.6 zeigen die so gemessenen Hysteresiskurven für 1,2 bzw. 3,0 Monolagen Fe/Au(100). Damit ist klar, daß diese Filme langreichweitige Ordnung besitzen. Man erkennt deutlich, wie das Koerzitivfeld mit der Schichtdicke zunimmt. Der Grund dafür ist noch nicht bekannt.

Aus den beiden Abbildungen kann man entnehmen, daß die Remanenz gleich der Sättigungsmagnetisierung M_s ist, d.h. unsere Filme sind in Remanenz nahezu eindomänig.

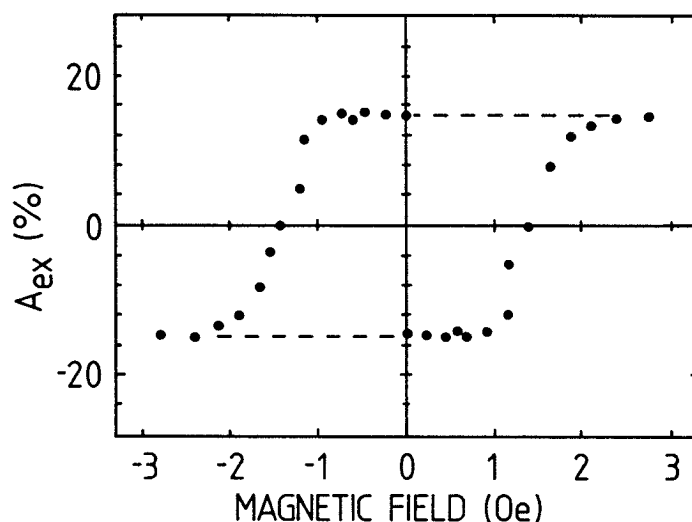


Abb.2.5: Austauschasymmetrie als Funktion des angelegten magnetischen Gegenfeldes. Die Probe der Dicke 1.2 Monolagen wurde bis zur Sättigung remanent magnetisiert und anschließend ein veränderbares Gegenfeld angelegt. Die Messung erfolgte nach dem

Ausschalten dieses Feldes. Die Koerzitivfeldstärke beträgt $H_c \approx 1,4$ Oe bei $T = 300$ K.

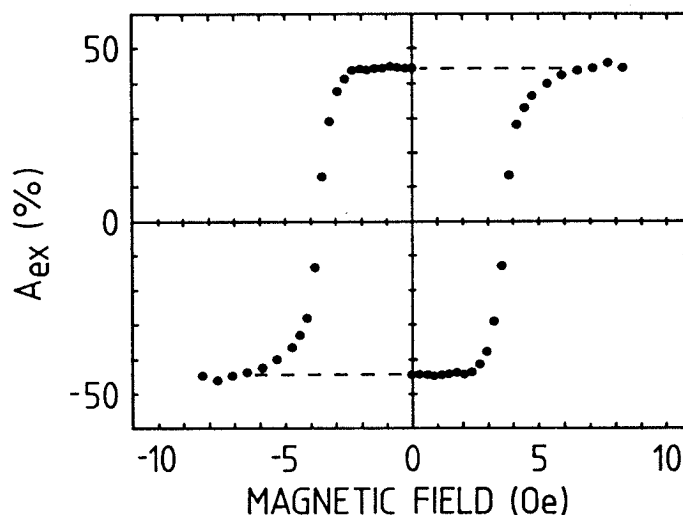


Abb.2.6: Wie Abb.2.5, aber für eine Schichtdicke von 3 Monolagen. Die Koerzitivfeldstärke ist auf $H_c \approx 3.6$ Oe bei $T = 300$ K angewachsen.

Eine Frage gilt es noch zu beantworten. Wenn 1 Monolage Fe/Au(100), die ein zweidimensionales System darstellt, ferromagnetisch ist, wie steht es dann mit dem Mermin-Wagner Theorem (s. Kap.2.1)?

Die Antwort lautet folgendermaßen. Die Abwesenheit langreichweitiger Ordnung, wie sie in Kap.2.1 gezeigt wurde, gilt nur für isotrope Wechselwirkungen. In realen Systemen, wo langreichweitige Ordnung existiert, wird diese Voraussetzung offensichtlich nicht erfüllt. Existiert eine magnetische Anisotropie, so ist $\epsilon(k) = Dk^2$ in der Form nicht mehr ausreichend. Man kann zeigen, daß bei Berücksichtigung einer magnetischen Anisotropie im Energiespektrum der Spinwellen (s. Kap.2.1) bei $\vec{k} \rightarrow 0$ eine Energielücke E_g auftritt /19/. Außerdem muß bei der Behandlung zweidimensionaler Heisenberg-Systeme die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung beachtet werden. Diese führt zu einem mit $|\vec{k}|$ linearen Term $\epsilon_{DD} = C \cdot k$ in der Energie /32/. Damit wird

$$\epsilon(k) = Dk^2 + C \cdot k + E_g \quad (2.15)$$

Durch diesen Term wird das Integral in (2.7) stabilisiert, d.h. für $|\vec{k}| \rightarrow 0$ konvergiert das Integral gegen einen endlichen Grenzwert. Damit kann langreichweitige Ordnung auch bei $T > 0$ K existieren.

Die Beobachtung von Ferromagnetismus einer Monolage Fe/Au(100) impliziert sofort die Frage nach dem Vorhandensein von magnetischen Anisotropien in unseren Schichten. Wir befinden uns in der glücklichen Lage, einen Probenhalter [21] zu besitzen, der solche Untersuchungen erlaubt. Die Probe kann während der Messung um eine Achse parallel zur Oberflächennormalen gedreht werden. Bei mehreren Azimutwinkeln ϕ wurden Hysteresiskurven aufgenommen. Die Winkelabhängigkeit des Koerzitivfeldes kann als Maß für die Anisotropie der Wechselwirkung betrachtet werden.

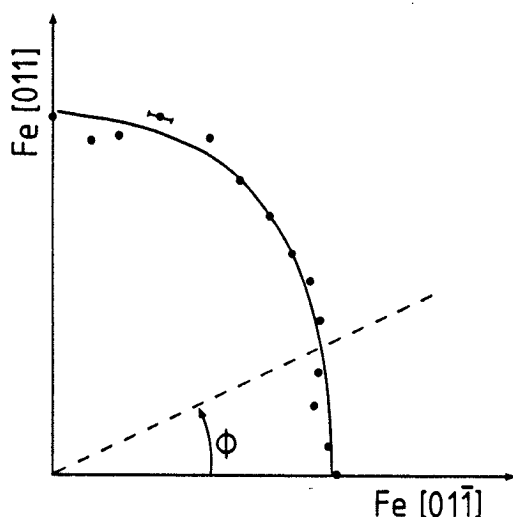


Abb.2.7: Polardiagramm der Koerzitivfeldstärke als Funktion des Azimutwinkels ϕ für eine Schichtdicke von 1,6 Monolagen bei $T = 300$ K. Eingezeichnet sind die $[01\bar{1}]$ und $[011]$ Achsen des Fe-Films.

Abb.2.7 zeigt das Ergebnis unserer Untersuchung für 1,6 Monolagen in Form eines Polardiagramms. Man sieht deutlich, daß die Koerzitivfeldstärken entlang der eingezeichneten kristallographischen Richtungen in Fe unterschiedlich sind. Offensichtlich hängt das Koerzitivfeld vom Winkel ϕ ab. Die leichte Magnetisierungsachse (kleines Koerzitivfeld) ist entlang der $\text{Fe}(01\bar{1})$ -Richtung ($\text{Au}(001)$ -Richtung). Die Symmetrie ist

aber nicht 4-zählig, wie sie von einer (100)-Fläche erwartet wird, sondern nur 2-zählig.

Die Messungen wurden mehrmals wiederholt und an einem anderen Kristall ebenfalls bestätigt. Die Ursache dafür könnte eine leichte Verzerrung der Fe-Gitterstruktur infolge der (5 x 20) - Rekonstruktion des Au-Substrates sein. LEED kann solche kleinen Verzerrungen kaum zeigen.

Es wurde damit gezeigt, daß, wie aus dem Vorhandensein der langreichweitigen Ordnung vermutet, eine leichte magnetische Anisotropie vorhanden ist.

2.5 Untersuchung eines zweidimensionalen Phasenüberganges 2. Ordnung

In Kap.2.4 wurde gezeigt, daß unsere Fe-Filme auf Au(100) ferromagnetisch sind, die Magnetisierung in der Ebene liegt und eine leichte Richtungsanisotropie in der Ebene existiert. Die nächste Frage bezieht sich auf das kritische Verhalten: Läßt sich der Verlauf von A_{ex} (d.h. der Magnetisierung) mit $A_{\text{ex}} = C \cdot t^{\beta}$ gemäß (2.1) beschreiben, und wenn ja, wie groß sind β und T_c bei solchen dünnen Systemen? Kann man den gemessenen Wert von β einer Universalitätsklasse zuordnen?

Es wurde bereits am Anfang von Kap. 2 gesagt, daß massives Eisen ($d = 3$) sich hinsichtlich des kritischen Verhaltens ganz gut mit Hilfe des Heisenberg-Modells beschreiben läßt. Dieses Modell beinhaltet ein Spin-System mit drei Freiheitsgraden ($n = 3$), wobei es zwischen den Spins $\vec{s}_i$ und $\vec{s}_j$ auf den Gitterplätzen i und j eine Austauschwechselwirkung der Form

$$H_{\text{ex}}^H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

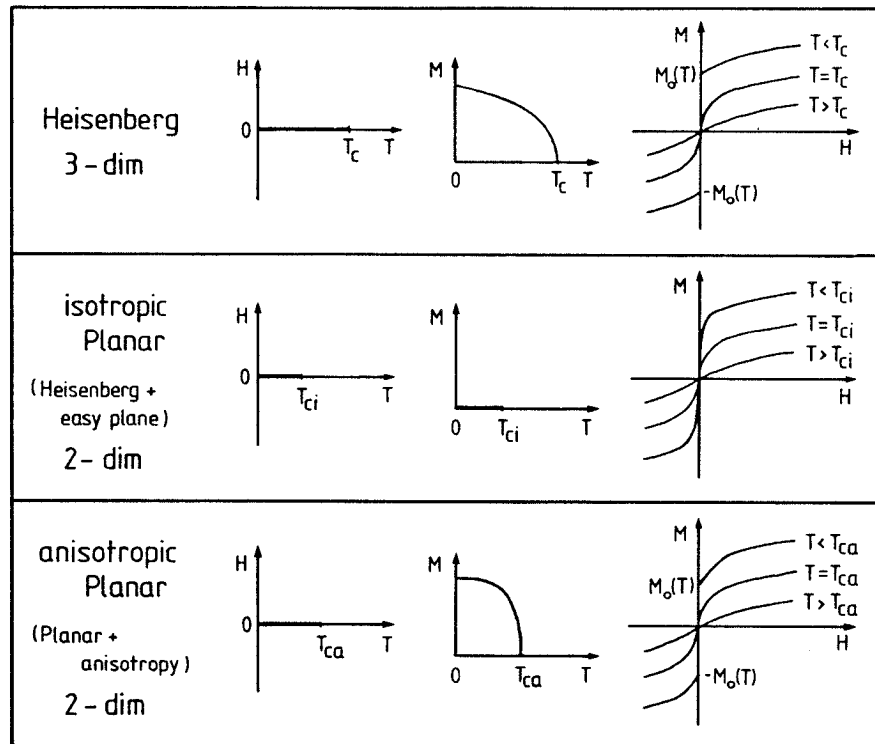


Abb.2.8: Zusammenstellung der im Text beschriebenen theoretischen Modelle für magnetische Systeme. Dargestellt ist das charakteristische Verhalten der Funktionen $H(T)$, $M(T)$ und $M(H,T)$ in der Nähe des kritischen Bereichs. Das zweidimensionale Ising-Modell ist für magnetische Systeme ein Spezialfall des anisotropen Planar-Modells.

gibt. Dieses Modell besitzt in 3 Dimensionen einen Phasenübergang 2. Ordnung für $H = 0$ und $T < T_c$ (Abb. 2.8). Unterhalb T_c setzt eine endliche Magnetisierung ein, wobei $M \sim t^\beta$ mit $\beta = 0,365$ (experimenteller Wert $\beta = 0,38$). Die Funktion $M = M(T,H)$ hat für $T = T_c$ (kritische Isotherme) und $H = 0$ eine unendliche Steigung; für $T < T_c$ ist $M(T,H)$ bei $H = 0$ unstetig. Es bleibt eine remanente Magnetisierung $M_0(T)$. Diese theoretischen Merkmale beobachtet man auch experimentell.

Die Reduzierung der Dimension des Systems im Heisenberg-Modell bewirkt, wie in Kap.2.1 beschrieben, daß $T_c = 0$ K wird /2/, d.h. das Heisenberg-Modell in 2 Dimensionen hat keinen Phasenübergang. Wir beobachten jedoch eine endliche langreichweitige Ordnung bei $T > 0$ K. Eine Monolage Fe stellt demnach kein zweidimensionales Heisenberg-System dar. Ein Grund dafür ist die Anwesenheit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung verursacht ein entmagnetisierendes Feld $4\pi M_s$, durch das die Magnetisierung in eine Ebene gezwungen wird. Man sagt das System hat eine "leichte Ebene". Wegen dieser Wechselwirkung wird unser Fe-Film zu einem Heisenberg-System mit einer leichten Ebene. Pokrovskii und Feigel'man /32/ haben gezeigt, daß dieses Modell äquivalent zu dem isotropen Planar-Modell ($d = 2$, $n = 2$) ist. Das Planar-Modell hat einen Phasenübergang bei einer kritischen Temperatur, die vergleichbar zu der mit Hilfe der Molekularfeld-Näherung berechnet ist. Die Besonderheit dieses Phasenüberganges ist, daß auch für $T < T_c$ die Magnetisierung gleich Null bleibt; die Steigung von $M(T,H)$ bei $H = 0$ und $T < T_c$ ist unendlich /33,34/. Wegen der unendlichen Suszeptibilität in diesem Modell genügt aber bereits eine kleine Anisotropie in der Ebene, um eine endliche Magnetisierung zu induzieren.

Wir schließen daraus, daß die von uns beobachtete kleine Anisotropie im wesentlichen für das Vorhandensein der Magnetisierung verantwortlich ist. Bander und Mills /35/ haben gezeigt, daß die Anwesenheit solch einer schwachen Anisotropie in Materialien wie Fe ausreicht, um in zweidimensionalen Systemen einen Phasenübergang mit langreichweitiger Ordnung unterhalb T_c hervorzurufen. Dieser Phasenübergang soll Ising-Charakter besitzen. Unabhängig von der Stärke der Anisotropie erwartet man für zweizählige Symmetrie $\beta = 1/8$ (ähnlich zum zweidimensionalen Ising Exponenten). Bei Systemen mit vierzähliger Symmetrie (z.B. Co/Cu(100)) ist β allerdings von der Stärke der Anisotropie abhängig, d.h. nicht universell /3/.

Zur Untersuchung des kritischen Verhaltens der Magnetisierung wurden an

verschiedenen Fe-Schichten mit Dicken von ca. 1 Monolage temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Wir finden, daß die Curie-Temperatur im Vergleich zum T_c -Wert massiver Fe-Proben stark reduziert ist. Diese Reduktion wurde bereits in ähnlichen Systemen beobachtet /36-40/ und ist völlig konsistent mit der Erniedrigung der Koordinationszahl bei dünnen Schichten /41/. Die genaue Dickenabhängigkeit von T_c ist damit nicht vollständig erklärt. Es ist bekannt, daß Anisotropien den Wert von T_c auch beeinflussen /35/.

Eine grobe Abschätzung der Curie-Temperatur eines zweidimensionalen Systems T_2 im Vergleich zu derjenigen des entsprechenden dreidimensionalen Systems T_3 liefert folgende Beziehung /42/:

$$\frac{T_2}{T_3} \sim \frac{T_2^{\text{MF}}}{T_3^{\text{MF}}} / (1 + c_1 \cdot \ln(c_2 \cdot T_3/K))$$

$T_2^{\text{MF}}, T_3^{\text{MF}}$: Curie-Temperatur im zwei- bzw. dreidimensionalen System nach Molekularfeld (MF)-Rechnungen.

c_1, c_2 : Koeffizienten

K : Anisotropiekonstante

Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit M. Landolt et al. von der ETH-Zürich wurden zu diesem Thema auch Schichten bis zu 2,5 Monolagen untersucht /22/. Die Züricher Gruppe setzte dabei die Methode der spinpolarisierten Sekundärelektronen-Emission (SPSEE) ein /43/. Diese Methode ist ebenfalls auf wenige Oberflächenlagen und deren Magnetismus empfindlich. Gemessen wird hier die Spinpolarisation P der Sekundärelektronen: Diese ist proportional zu der Komponenten der Probenmagnetisierung M entlang einer vorgegebenen Quantisierungsachse. Abb.2.9 zeigt die Schichtdickenabhängigkeit von T_c . Wichtig dabei ist die Existenz von Ferromagnetismus erst ab einer Dicke $d \geq 0,9$ Monolagen. Offensichtlich ist eine vollständige Bedeckung des Au-Substrates mit Fe-Atomen notwendig, um eine langreichweitige Ordnung zu ermöglichen. Schichten mit

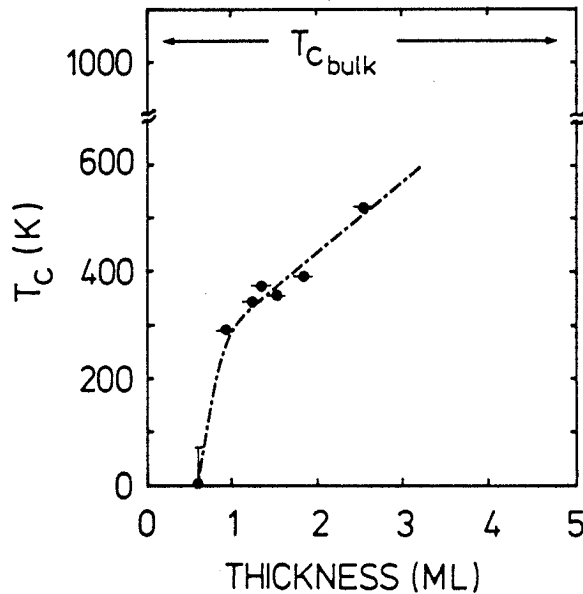


Abb.2.9: Schichtdickenabhängigkeit der Curie-Temperatur von Fe/Au(100) /22/. Die gestrichelte Linie stellt eine Hilfslinie für das Auge dar. Der Wert für $d \approx 0,6$ Monolagen gilt nur unter Vorbehalt. Eingezeichnet ist die Fe-Volumen-Curie-Temperatur von $T_C = 1043$ K

$d \leq 0,9$ Monolagen werden demnächst genauer untersucht.

Der Schichtdickenbereich $d \geq 2,5$ Monolagen ist für Messungen des kritischen Verhaltens an diesem System experimentell nicht zugänglich. Au-Atome segregieren im kritischen Temperaturbereich an die Filmoberfläche /36/ und stören die Ordnung der Fe-Atome.

Um das kritische Verhalten von M zu untersuchen, wurde die Temperaturabhängigkeit von A_{ex} gemessen. Die Schichtdicken im Bereich einer Monolage wurden dazu bis zu $T = 150$ K abgekühlt und während langsamem Heizen ($0.2^\circ/\text{min}$) $A_{ex}(T)$ gemessen. Abb.2.10 zeigt einen typischen Temperaturverlauf von A_{ex} .

Wir finden, daß der Verlauf von A_{ex} einen Wendepunkt aufweist, bevor A_{ex} bei einer Temperatur T^* verschwindet. Er entspricht nicht genau einem Potenzverhalten der Form (2.1). Deshalb ist die Bestimmung von T_C (und folglich von β) aus dem Verlauf von A_{ex} nicht eindeutig. Der Wendepunkt der abfallenden Kurve wird oft als T_C angenommen /44/. Wir

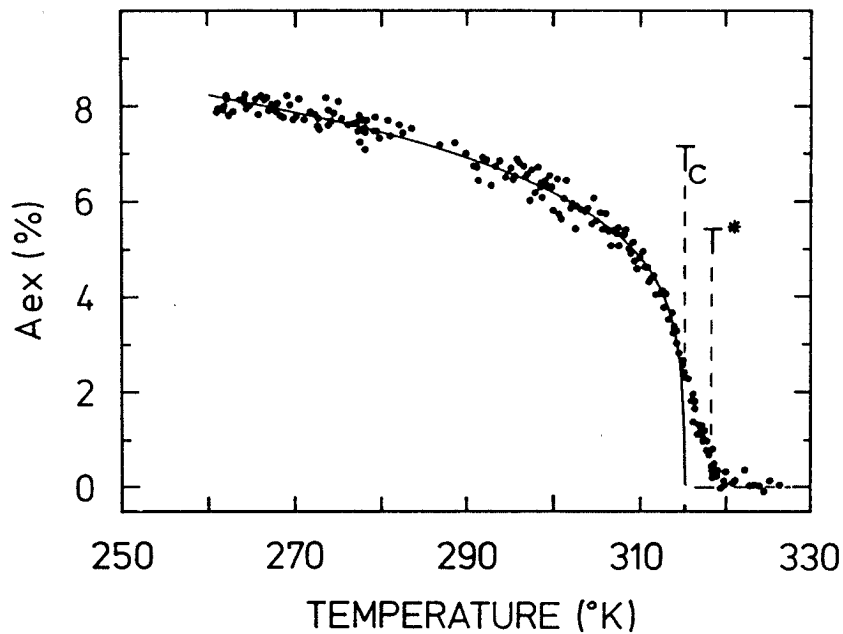


Abb.2.10: Verlauf der Austauschsymmetrie als Funktion der Temperatur für 1,1 Monolagen Fe/Au(100). T^* ist die Temperatur bei der A_{ex} gleich Null wird. Die Bestimmung von T_c wird im Text beschrieben. Sie beträgt hier $T_c = 315$ K.

haben gemäß Ref. 45 T_c folgendermaßen bestimmt: Für verschiedene Werte von T_c in der Nähe von T^* haben wir die Daten in einer Auftragung von $\log A_{\text{ex}}$ gegen $\log(1-T/T_c)$ dargestellt. Nur bei einem bestimmten Wert von T_c lagen die Punkte des Bereiches $-3 < \log(1-T/T_c) < -1$ auf einer Geraden. Dieser Wert, für den der Bereich möglichst groß und die einzelnen Abweichungen am kleinsten sind, wurde als T_c bestimmt.

Der Bereich des Ausläufers $(1-T^*/T_c)$ blieb für alle Filme auf weniger als 3 % beschränkt. Bei dem in Abb.2.11 dargestellten Film waren es nur ca. 1 %. Dieser Bereich ist nur von der Qualität des einzelnen Films, nicht aber von der Schichtdicke abhängig. Die Ursache für das Vorhan-

densein dieses Ausläufers sind sogenannte "finite size"-Effekte, wie z.B. Störungen des Kristallgitters durch Versetzungen und Verunreinigungen, die die Größe der magnetischen Fluktuationen beschränken. Binnig et al. /46/ haben mit Rastertunnelmikroskopie gezeigt, daß z.B. Gold an der Oberfläche eine hohe Dichte von Stufen besitzt. Diese werden von terrassenähnlichen Flächen mit Ausdehnungen von wenigen hundert Ångström getrennt. An solchen Stufen kann die magnetische Kohärenz gebrochen werden. Ein weiterer empfindlicher Faktor sind die Restverunreinigungen. Auf dem Gebiet der Oberflächenphysik werden bereits Proben mit 1 % Verunreinigungen als ausgezeichnet betrachtet. Es gibt aber Untersuchungen /48/, die zeigen, daß bereits solche kleinen Verunreinigungen in dreidimensionalen Systemen Abrundungen des Phasenübergangs in unmittelbarer Nähe von T_c zur Folge haben. Die magnetische Kohärenzlänge ξ in der Nähe von T_c ist ein Maß für die größtmöglichen magnetischen Fluktuationen, die von Defekten nicht gestört werden. Gemäß Ref. 47 kann man schreiben

$$\xi = a \cdot (1 - T^*/T_c)^{-\nu}$$

mit dem Abstand nächster Nachbarn im Fe $a = a_0/\sqrt{2} \approx 2 \text{ Å}$. Mit dem kritischen Exponenten $\nu = 1$ für das Ising-Modell und $(1 - T^*/T_c) \approx 0.01$ erhält man als Maß für die Ausdehnung Δ der größten Fluktuationen in der Filmebene $\Delta \approx 200 \text{ Å}$.

Bei Schichtdicken von $d \approx 1$ Monolage ist $d \ll \Delta$. Wir erwarten daher, daß die hier untersuchten Filme tatsächlich zweidimensionale Systeme darstellen und dementsprechend auch β einen Wert von ca. 1/8 annimmt.

In Abb.2.11 ist eine log-log Auftragung der Meßdaten für eine Fe-Schicht von 1,1 Monolagen dargestellt. Die Steigung, d.h. β wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren ermittelt. Wir erhalten für alle untersuchten Schichten einen Wert $\beta = 0,22 \pm 0,02$. Dieser Wert zeigt keine Abhängigkeit von der Größe des Ausläufers. Das bestätigt unsere Vermutung, daß bei ausreichend kleinem Ausläufer, das kritische Ver-

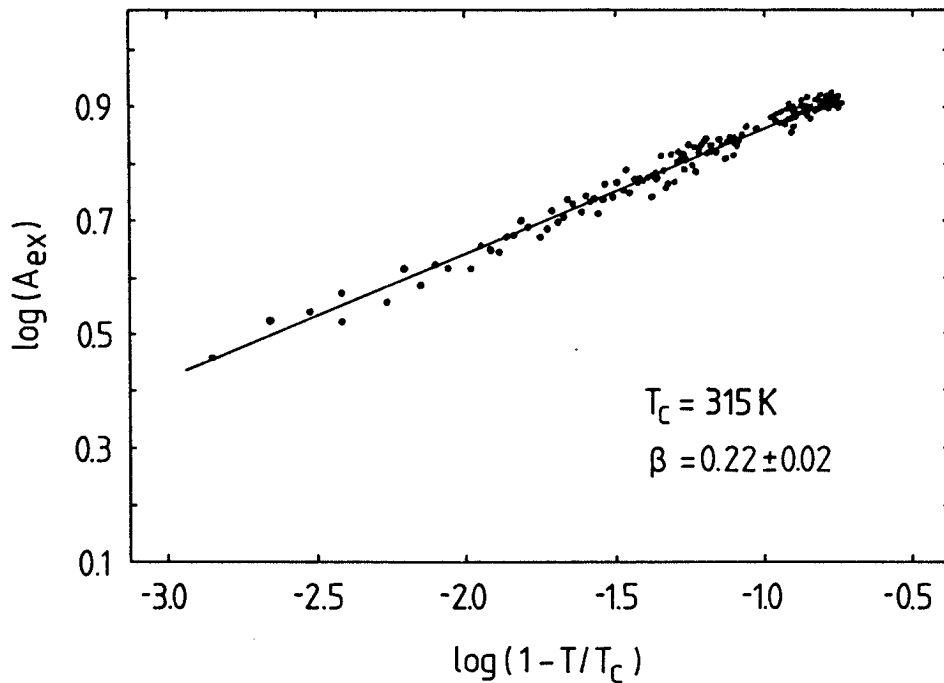


Abb.2.11: $\log(A_{\text{ex}})$ als Funktion von $\log(1-T/T_c)$ für 1 Monolage Fe/Au(100). Die Gerade wurde für Meßwerte im Bereich $(1-T/T_c) < 0,1$ gefittet.

halten mit einem Potenzgesetz der Form (2.1) beschrieben werden kann.

Die Auswertung der Meßdaten für verschiedene Schichtdicken $1 \leq d \leq 2,5$ ist in Abb. 2.12 dargestellt. Wir finden, daß der oben ermittelte Wert von β für diesen ganzen Schichtdickenbereich der gleiche ist.

Die beiden Aussagen der Universalitätshypothese sind damit für dieses zweidimensionale ferromagnetische System erfüllt:

- a) β ist eine universelle Größe, die, solange $d \ll \Lambda$ gilt, für unterschiedliche Filmdicken den gleichen Wert $\beta = 0,22 \pm 0,02$ annimmt. Die Stärke der magnetischen Wechselwirkung und der Anisotropie, die auf T_c einen großen Einfluß haben und die Schichtdicke, spielen keine Rolle, sondern nur die Dimensionalität des Systems. Die Dickenunabhängigkeit kann als Beweis des zweidimensionalen

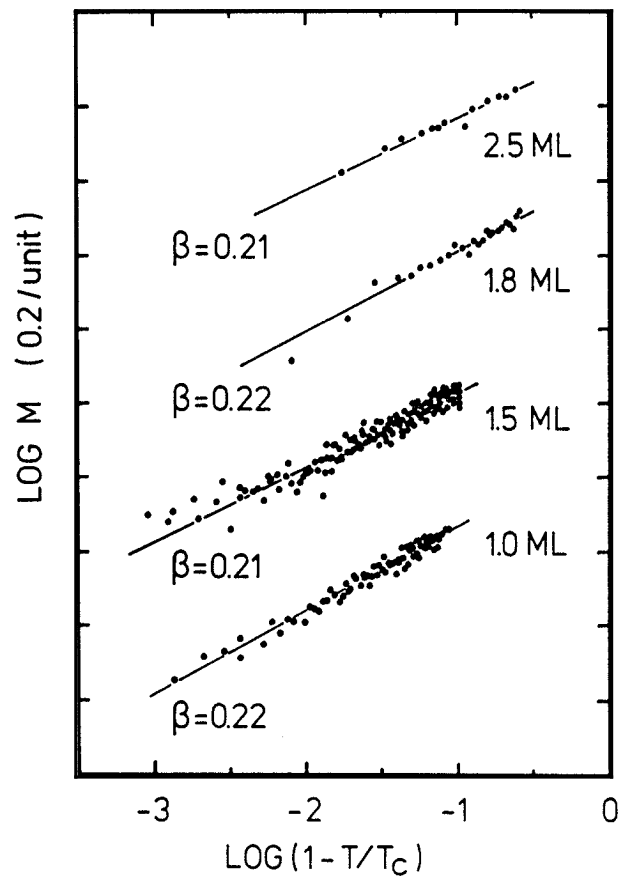


Abb.2.12: Temperaturabhängigkeit der mit SPLEED ermittelten A_{ex} (1,0 Monolagen) und der mit SPSEE /22/ ermittelten Spinpolarisation P (1,5 bis 2,5 Monolagen) in einer $\log A_{\text{ex}}$ bzw. $\log P$ als Funktion von $\log(1-T/T_C)$ Auftragung.

Charakters dieses Phasenübergangs betrachtet werden.

- b) T_C hängt stark von der Filmdicke ab. Bereits eine kleine Zunahme der Filmdicke bewirkt ein starkes Ansteigen von T_C . Die Curie-Temperatur ist damit eine nicht universelle Größe.

Zum Schluß dieses Kapitels sollen noch einige Bemerkungen zum absoluten Wert von β gemacht werden. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert weicht etwas nach oben von dem theoretisch nach dem Ising-Modell erwarteten Wert für zweidimensionale Universalitätsklassen von $1/8$ ab. Er befindet sich aber deutlich unterhalb des β -Wertes von Fe für die Oberfläche (0,8) und für das Volumen (0,38). Der Grund für diese Abweichung ist nicht klar. Wir haben folgende Vermutungen: Im allgemeinen geht man bei der Behandlung des Magnetismus von kurzreichweitigen Wechselwirkungen aus, die nur nächste bzw. übernächste Nachbarn berücksichtigen. Es gibt zwei langreichweitige Wechselwirkungen, deren schwacher Einfluß in zweidimensionalen Systemen wahrscheinlich mit eine Rolle spielt. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die sogenannte Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) - Wechselwirkung /49/. Letztere bewirkt einen indirekten Austauschmechanismus, der langreichweitig ist. Für eine langreichweitige Wechselwirkung erwartet man den "klassischen" Wert $\beta = 0,5$. Das Vorhandensein dieser schwachen langreichweitigen Mechanismen könnte den Wert von β für zweidimensionale Systeme auf den in unserem Experiment ermittelten anheben.

3. Oberflächenschmelzen von Pb(110)

Der Schmelzvorgang von dreidimensionalen Festkörpern ist aus thermodynamischer Sicht ein bereits seit dem 19. Jahrhundert intensiv erforschter Phasenübergang /11/. Einigkeit besteht darüber, daß dieser Vorgang ein Phasenübergang 1. Ordnung ist, mit einer Unstetigkeit in der ersten Ableitung der freien Energie $F(V,T)$ am Schmelzpunkt T_m . Es besteht die Vermutung, daß die Oberfläche eine wesentliche Rolle als Keim für den Schmelzvorgang spielt /50/. Der Schmelzvorgang sollte an der Oberfläche bei einer im Vergleich zu T_m reduzierten Temperatur T_s beginnen und sich dann in das Kristallinnere fortpflanzen. Anschaulich läßt sich dieser Gedanken anhand des Lindemann-Kriteriums /51,52/ verstehen. Nach diesem ursprünglich für das Volumen aufgestellten Kriterium ist die Schmelztemperatur erreicht, wenn die mittlere Auslenkung der Atome aus ihrer Ruhelage etwa 10% des Abstandes der nächsten Nachbarn beträgt. Da die Kraftkonstante zwischen den Oberflächenatomen aufgrund der reduzierten Koordinationszahl kleiner ist als im Kristallinneren, erwartet man, daß die kritische Auslenkung an der Oberfläche bei niedrigeren Temperaturen als im Volumen erreicht wird. Diese anschauliche Betrachtung wurde in einer Anzahl ausführlicher theoretischer Betrachtungen bestätigt /15, 53-56/.

Nach einer Theorie von Lipowsky und Speth /15/ nimmt der Abstand der Oberfläche von der Phasengrenze, die die ungeordnete Oberflächenschicht von dem geordneten Volumen trennt für $T \rightarrow T_m$ logarithmisch zu. Die Phasengrenze ist delokalisiert und bei $T = T_m$ ist das ganze Volumen ungeordnet.

Tosatti und Trayanov /56/ berechnen eine lokalisierte Phasengrenze, die sich ebenfalls nach einer logarithmischen Gesetzmäßigkeit bei $T \rightarrow T_m$ in das Volumen ausbreitet.

Hervorzuheben ist hier eine Voraussage von Lipowsky /15/. Nach dieser

Arbeit ist es theoretisch möglich, daß das Oberflächenschmelzen ein Phasenübergang 2. Ordnung ist, obwohl das Volumen diskontinuierlich schmilzt. In vorliegender Arbeit soll diese Voraussage am Beispiel der Pb(110)-Oberfläche überprüft werden.

Die Pb(110)-Oberfläche wurde zu diesem Zweck als Testsystem ausgewählt, da hier neuere Experimente vorliegen /12,13/, die zeigen, daß diese Oberfläche tatsächlich unterhalb der Volumenschmelztemperatur $T_m = 600,7$ K schmilzt. Darüber hinaus sollte die Spin-Bahn-Asymmetrie in der spinpolarisierten Elektronenstreuung wegen der hohen Kernladungszahl von Pb ($Z = 82$) einen deutlich meßbaren Effekt zeigen.

1985 gelang es Frenken und van der Veen /12/ das Schmelzen der Pb(110)-Oberfläche mit Hilfe der Rutherford-Rückstreuung nachzuweisen. Diese Autoren konnten eindeutig feststellen, daß oberhalb 450 K eine Unordnung an der Oberfläche einsetzt und daß bei etwas höheren Temperaturen sich eine in der Dicke zunehmende, geschmolzene Schicht ausbildet. LEED-Untersuchungen von Prince et al. /13/ an Pb(110)-Oberflächen bestätigen im wesentlichen das Vorhandensein des Oberflächenschmelzens deutlich unterhalb 600,7 K.

Im Folgenden beschäftigen wir uns mit der Frage: Schmilzt die (110)-Oberfläche von Pb kontinuierlich (Phasenübergang 2. Ordnung) oder diskontinuierlich wie im Volumen?

3.1 Untersuchung von Oberflächenphasenübergängen mit LEED und SPLEED

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) ist eine geeignete Methode zur Untersuchung der Struktur von Kristalloberflächen /57/. Wegen der niedrigen Primärenergie ($1\text{eV} \leq E_p \leq 200\text{eV}$) besitzen diese Elektronen eine geringe mittlere freie Weglänge. Dementsprechend beträgt die Austrittstiefe elastisch gestreuter Elektronen nur wenige

Atomlagen /26/ (in unserem Fall ca. 2 Lagen /13/). Die Translations-symmetrie der Oberfläche bestimmt das Beugungsbild der Elektronen. Zu jedem gebeugten Strahl gehört ein reziproker Gittervektor $\vec{G}$. Störungen oder Veränderung der Translationssymmetrie (z.B. durch Versetzungen, Verunreinigungen, Defekte, Adsorbate, thermische Gitterschwingungen) beeinflussen die Intensität der Beugungsreflexe (Strahlen). Damit kann LEED zur Untersuchung von kritischen Phänomenen an Oberflächen eingesetzt werden. /53, 58-60/.

Ausführlich untersucht wurden Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge an Oberflächen von Legierungen (Cu_3Au /58,61/) und Adsorbaten /57/. Diese Systeme besitzen unterhalb T_c Überstrukturen, die nicht-ganzzahlige Beugungsreflexe liefern. Am Phasenübergang verschwinden diese Zusatzreflexe. Die Messung der Intensität solcher Reflexe als Funktion der Temperatur kann zur experimentellen Bestimmung kritischer Exponenten eingesetzt werden /59/.

Im einfachsten Fall, wenn man nur Einzelstreuung (kinematische Näherung) berücksichtigt, läßt sich die Intensität eines Strahls ähnlich zu der in Kap.2.3 durchgeführten Rechnung darstellen als:

$$I_G(T) = |f|^2 \sum_{i,j} \langle e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle \quad (3.1)$$

f ist ein von der Kristallstruktur unabhängiger atomarer Streufaktor. $\vec{G}$ ist ein Vektor des reziproken Oberflächengitters. Er ist gekennzeichnet durch die Impulserhaltung parallel zur Oberfläche und die Streubedingung:

$$\vec{G} = \vec{k}^{\parallel} \text{ mit } \vec{k}^{\parallel} = \vec{k}_i^{\parallel} - \vec{k}_f^{\parallel}$$

Dabei bezeichnet $\parallel$ Vektoren parallel zur Oberfläche. Aus dem Erwartungswert läßt sich folgende Beziehung berechnen /60/:

$$\frac{I_G(T)}{I_G(0)} \sim \begin{cases} e^{-2W(T)} \cdot M^2(T) & \text{für halbzahlige Spots} \\ e^{-2W(T)} & \text{für ganzzahlige Spots} \end{cases} \quad (3.2)$$

Die Exponentialfunktion stellt den Debye-Waller Faktor dar und $M(T)$ ist der Ordnungsparameter. Der Faktor $2W(T)$ kann im Debye-Modell für Gitterschwingungen bei hohen Temperaturen ($T \gg \theta_D$; θ_D ist die Debye-Temperatur; $\theta_D = 105$ K für Pb) folgendermaßen dargestellt werden /62/:

$$2W(T) = \frac{12h^2 \cos^2(\theta/2)}{M \cdot k_B} \cdot \frac{T}{\lambda^2 \theta_D^2} \quad (3.3)$$

wobei θ der Streuwinkel und λ die Wellenlänge der einfallenden Elektronen sind. Die Intensität der Beugungsreflexe nimmt folglich exponentiell mit steigender Temperatur, steigendem Streuwinkel und steigender Elektronenenergie ab.

Für den 00-Strahl gilt daher in kinematischer Näherung

$$I_{00}(T) \sim e^{-2W(T)} \quad (3.4)$$

d.h. er enthält keine Information über den Phasenübergang!

Für nicht-ganzzahlige Strahlen ist $I_G(T) \sim (1-T/T_c)^{2\beta}$ bei einem Phasenübergang 2. Ordnung und unstetig bei einem Übergang 1. Ordnung. In kinematischer Näherung kann also der kritische Exponent β aus einer solchen LEED-Untersuchung bestimmt werden.

Trotzdem ist diese Darstellung eine grobe Näherung: LEED-Untersuchungen an Cu_3Au /58/ zeigen, daß auch der 00-Strahl eine deutliche Abweichung vom einfachen Debye-Waller Verhalten zeigt. Die Mehrfachstreuung kann folglich nicht vernachlässigt werden. Sie ist kurzreichweitig /63/, da sie eine Längenskala in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper einführt. Das hat zur Folge, daß LEED nicht nur die langreichweitige, sondern auch die kurzreichweitige

Ordnung erfaßt.

Bartelt et al. /44/ und Moritz et al. /60/ haben gezeigt, wie die Mehrfachstreuung berücksichtigt werden kann. Für den 00-Strahl gilt /44/:

$$I_{00}(T) = e^{-2W(T)} \cdot (I_0 + I_1 \cdot t + I_s \cdot t^{1-\alpha} + \dots) \quad (3.5)$$

Die Intensität wird damit in zwei Anteile zerlegt: $I_0 + I_1 \cdot t$ stellen den ersten Term eines analytischen Anteils dar, während $I_s \cdot t^{1-\alpha}$ einen energie-ähnlichen Singularitätsanteil darstellt /44,60/.

Bei Phasenübergängen 1. Ordnung, gekennzeichnet durch Unstetigkeiten in der Energie, ist die kurzreichweitige Ordnung der beiden Phasen verschieden. Die Messung dieser kurzreichweitigen Ordnung sollte dieses unstetige Verhalten widerspiegeln /44/, d.h. $\alpha \simeq 1$.

Ein Resümee des bisher Gesagten lautet daher:

LEED eignet sich für die Beobachtung kritischer Phänomene an der Oberfläche von Kristallen. Für einen beliebigen Strahl sind sowohl die langreichweitige, wie auch die kurzreichweitige Ordnung wichtig. Um aus den LEED-Messungen Informationen über kritische Exponenten zu erhalten, muß man genau unterscheiden können, welcher Streuprozess (Einfach- oder Mehrfachstreuung) dominiert. Die Auswertung wird daher sehr kompliziert.

Ein weiteres Problem bei der Auswertung stellt der Debye-Waller Faktor dar. Dieser Faktor trägt den unkorrelierten, thermisch induzierten Gitterschwingungen Rechnung und prägt im allgemeinen den Temperaturverlauf von $I_G(T)$. Es wird nach (3.3) angenommen, daß $W(T) \sim T/(\theta_D \cdot \lambda)^2$. Die Debye-Temperatur θ_D wird aus dem Verlauf der Intensität bei niedrigen Temperaturen und bei verschiedenen Energien bestimmt und als konstant betrachtet. Bei Berücksichtigung der Streuung aus unterschiedlichen Atomlagen, anharmonischer Effekte und Mehrfachstreuung ist eine

genaue Aussage über den Wert von θ_D aber kaum möglich /64/. Außerdem kann in der Nähe eines kritischen Punktes besonders beim Schmelzen durch die sich verändernde Struktur auch θ_D beeinflußt werden. Quantitative Auswertungen der LEED-Intensitäten sind aber nur möglich, wenn der Debye-Waller Faktor aus den Intensitäten herausdividiert wird. Dieser Faktor ist gemeinsam mit dem analytischen Anteil von $I_G(T)$ im wesentlichen dafür verantwortlich, daß der Verlauf der LEED-Intensitäten in der Nähe von T_c stark abgerundet ist. Die Singularität erscheint damit weniger ausgeprägt.

Im Folgenden wird gezeigt, wie sich diese Schwierigkeiten mit spinpolarisierten Elektronen teilweise vermeiden lassen. Im SPLEED-Experiment wird gemäß (2.11) die Spin-Bahn Asymmetrie A_{so}^G gemessen:

$$A_{so}^G(T) \simeq \frac{I_G^{\uparrow}(T) - I_G^{\downarrow}(T)}{I_G^{\uparrow}(T) + I_G^{\downarrow}(T)} \quad (3.6)$$

Im vorliegenden Fall ($H = 0$) bezieht sich $\uparrow (\downarrow)$ nur auf die Spinrichtung der Primärelektronen.

Der Streuquerschnitt für Elektronen mit unterschiedlichem Spinzustand ist wegen der Spin-Bahn Wechselwirkung verschieden. Folglich ist im allgemeinen (s. Abb.3.3) $I_G^{\uparrow}(T) \neq I_G^{\downarrow}(T)$ und $A_{so} \neq 0$. Setzt man für $I_G^{\uparrow}(T)$ bzw. $I_G^{\downarrow}(T)$ einen Ausdruck der Form (3.4) in (3.6) ein, so kürzt sich sofort der störende Debye-Waller Faktor heraus. Es bleiben aber auch keine Anteile, die dem Phasenübergang entsprechen, übrig.

In kinematischer Näherung hängt der Wert von A_{so} nur von den atomaren Streufaktoren ab. Dieser Faktor spiegelt die Elektronenverteilung im einzelnen Atom wieder: Jegliche Information über die Kristallstruktur fehlt. Informationen über den Phasenübergang kürzen sich daher ebenfalls heraus. $A_{so}(T)$ sollte daher eine konstante Funktion der Tempe-

ratur sein.

Weiter oben wurde aber gezeigt, daß man bei der Behandlung der Intensitäten die Mehrfachstreuung hinzuziehen muß. Man muß daher für die Intensitäten Ausdrücke der Form (3.5) verwenden. Man kann in Anlehnung an (3.5) eine Separation von $A_{so}^{00}(T)$ in singuläre und analytische Anteile durchführen. Näherungsweise erhält man für $A_{so}^{00}(T)$ im kritischen Bereich:

$$A_{so}^{00}(T) = \text{Konst.} + (A_1^\uparrow - A_1^\downarrow) \cdot t + (A_s^\uparrow - A_s^\downarrow) \cdot t^{1-\alpha} \quad (3.7)$$

Damit wurde gezeigt, daß die Auswertung von SPLEED-Messungen im Vergleich zu LEED eine Schwierigkeit weniger beinhalten: Der Debye-Waller Faktor fällt heraus. Gelingt es im Weiteren zusätzlich den Einfluß des analytischen Teils gering zu halten, d.h. $A_1^\uparrow \sim A_1^\downarrow$ so hat man gute Voraussetzungen um über den singulären Teil die kurzreichweitige Ordnung zu messen. Die "energieähnliche" Singularität am Phasenübergang sollte sich daher auch bei A_{so} bemerkbar machen und eine Bestimmung der Ordnung des Übergangs ermöglichen.

3.2 Probenpräparation und Voruntersuchungen

Es gibt mehrere Gründe, weshalb die Wahl eines geeigneten Metalls zur Untersuchung von Schmelzvorgängen bereits vor vielen Jahren auf Blei fiel. Der wichtigste Punkt ist die niedrige Schmelztemperatur von $T_m = 600,7$ K. Untersuchungen im UHV setzen natürlich voraus, daß der Dampfdruck im interessanten Temperaturbereich möglichst gering ist. Der Dampfdruck von Pb am Schmelzpunkt beträgt nur 7×10^{-8} Torr. Es dampfen dabei nur ca. 3 Monolagen pro Stunde ab /12/.

Die (110)-Oberfläche zeigt in Übereinstimmung mit theoretischen

Voraussagen /56/ und experimentellen Untersuchungen /12,13/ den deutlichsten Effekt des Oberflächenschmelzens. Zum Testen der Einsetzbarkeit von SPLEED als Untersuchungsmethode bei Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergängen wurde diese Oberfläche gewählt.

Die scheibchenförmigen Proben ($\phi \approx 9\text{mm}$; $d \approx 2\text{mm}$) wurden funkenerosiv von einem größeren Zylinder (Reinheit 99,999%) abgetrennt. Nach einer gründlichen Politur (bis zu $1\text{ }\mu\text{m}$ Polierpaste) wurde ein Ätzverfahren ($75\% \text{CH}_3\text{COOH} / 25\% \text{H}_2\text{O}_2$) angewendet. Die Oberfläche ist danach perfekt spiegelnd. Das Ätzverfahren wurde mehrmals kurz eingesetzt. Dazwischen wurde die Oberfläche unter dem Lichtmikroskop (Auflösung $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$) untersucht. Nach einigen Zyklen konnten keine Versetzungen, Kratzer oder Ätzgruben mehr festgestellt werden. Im UHV wurden die Proben mit Zyklen von Ar^+ -Sputtern (700 V ; $P_{\text{Ar}} = 5 \times 10^{-5}\text{Torr}$) und Ausheizen bis 585 K gereinigt, bis im Auger-Spektrum keine Verunreinigungen (hauptsächlich O und C) mehr beobachtbar waren. Man erhält dann die in Abb.3.1 dargestellte scharfe (1×1) - Struktur von Pb. Eine hochgradig saubere Oberfläche ist besonders bei Schmelzvorgängen von entscheidender Bedeutung. Verunreinigungen, im ppm-Bereich und mögliche Versetzungen können die Schmelztemperatur um einige Grad erniedrigen /65/.

Mit Hilfe von dünnen Molybdän-Klammern wurde die Probe auf dem Probenhalter spannungsfrei befestigt. Der Kupfer-Probenhalter wurde mit Hilfe von Thermocoax-Drähten geheizt. Die Temperaturmessung erfolgte ebenfalls am Probenhalter. Als Referenz wurde die Temperatur von Eiswasser genommen. Am Ende der hier dargestellten Untersuchungen wurde, zur Überprüfung der absoluten Temperaturskala ein Kristall geschmolzen. Es ergab sich eine Genauigkeit von $\Delta T < 0,5\text{ K}$. Durch Einsetzen des massiven und daher temperaturträgen Probenhalters war es möglich, die Temperatur sehr stabil zu halten, bzw. kleine Heiz- und Abkühlraten ($< 0,25\text{ K/min.}$) während den Messungen einzustellen.

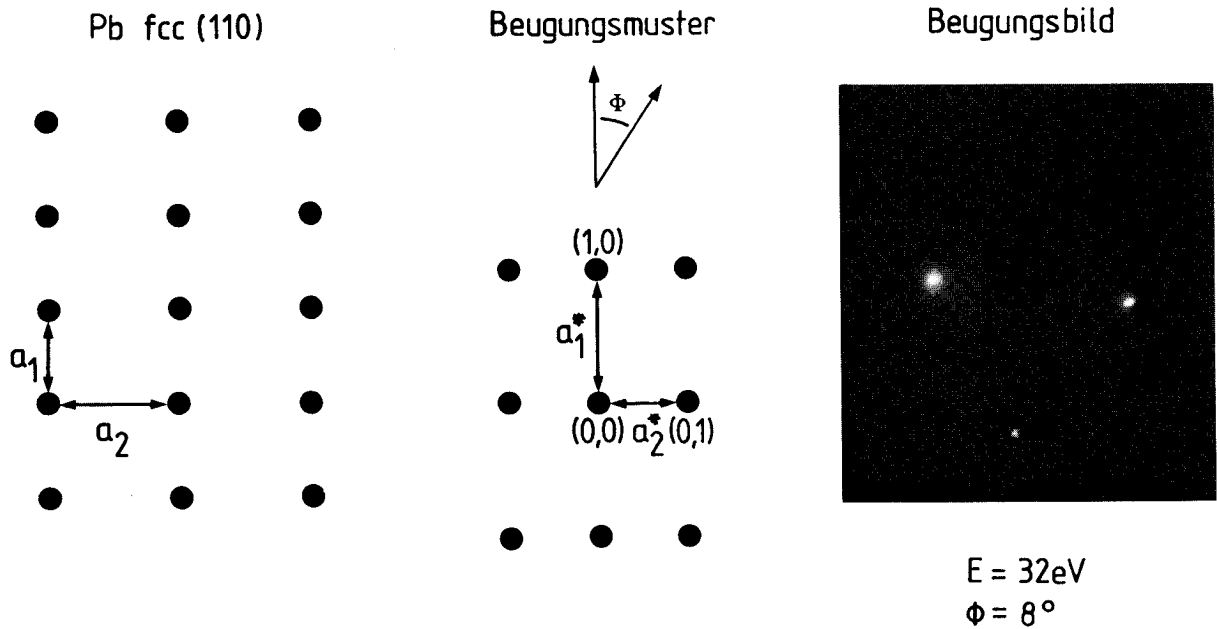


Abb.3.1: Pb(110)-Oberfläche mit Beugungsmuster und LEED-Bild der sauberen Oberfläche. Das mittlere Bild beinhaltet zusätzlich die Definition des Azimuthwinkels ϕ .

Vor Beginn der eigentlichen Schmelzversuche wurden in einer Versuchskammer LEED-Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde ein Videosystem zur Aufnahme von LEED-Reflexen mit anschließender digitaler Verarbeitung in einem PC eingesetzt. Untersucht wurde das Temperaturverhalten des 00-Strahls. Die integrierte Intensität zeigte ein Verhalten, das vergleichbar mit dem von Prince et al. /13/ gemessenen ist. Technische Schwierigkeiten verhinderten ein genaues Auswerten der Daten. So zeigte die Röhre der Kamera ein deutliches "Gedächtnis"-Verhalten; der Spot war auf dem Monitor auch nach Ausschalten des LEED-Schirmes noch längere Zeit sichtbar.

Die im folgenden dargestellten Messungen wurden in der in Kap.2.3 beschriebenen Apparatur durchgeführt. Bei einer Probertemperatur von ca. 586 K betrug der Druck in der Meßapparatur 2×10^{-10} Torr (Basisdruck $P_0 \leq 8 \times 10^{-11}$ Torr).

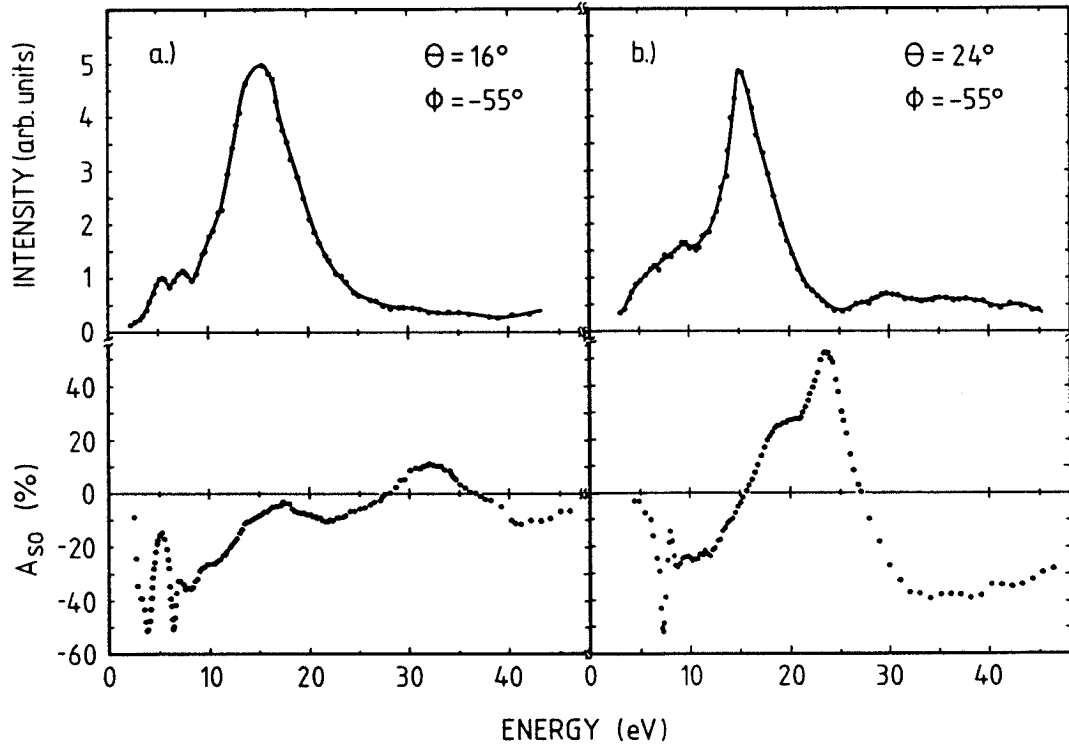


Abb.3.2: Intensität und Spin-Bahn-Asymmetrie der elastisch gestreuten Elektronen als Funktion der Energie der Primärelektronen bei gleichem Azimuthwinkel $\phi = -55^\circ$ aber für verschiedene Einfallswinkel θ . Die Intensitäten wurden auf das Maximum normiert.

Vorversuche zum Auffinden optimaler Streubedingungen sind bei SPLEED-Experimenten entscheidend. Wie bereits in Kap.3.1 ausgeführt, ist die Intensität der gebeugten Elektronen bei niedrigen Energien gemäß dem Debye-Waller Faktor schwächer von der Temperatur abhängig. Es wurden daher von vorne herein nur niederenergetische Bereiche von $E_p < 40\text{eV}$ untersucht, um auch bei höheren Temperaturen noch eine gute Statistik zu haben. Die Optimierung des SPLEED-Experiments hat hauptsächlich ein Ziel, nämlich den analytischen Teil von $A_{so}(T)$ zu minimieren. Dazu wurden energie- und winkelabhängige Intensitäts- bzw. Polarisationsmessungen durchgeführt. Abb.3.2 stellt zwei solcher

Messungen bei verschiedenen Einfallswinkeln θ der Primärelektronen als Funktion der Primärenergie dar. Man erkennt, daß die Spin-Bahn-Asymmetrie sehr empfindlich auf die Streugeometrie ist. Im allgemeinen möchte man hohe Zählraten (= gute Statistik) und hohe Polarisationen haben. Wie aber Abb.3.2 zeigt, ist dies nicht immer möglich. In Abb.3.2 ist das Maximum der Intensität des 00-Strahls mit einem kleinen Wert der Asymmetrie verknüpft. Man muß daher einen Kompromiß zwischen ausreichender Intensität und einem Höchstmaß an Asymmetrie machen. Daß dieses nicht ausreicht, zeigt Abb.3.3. Hier ist für einen anderen

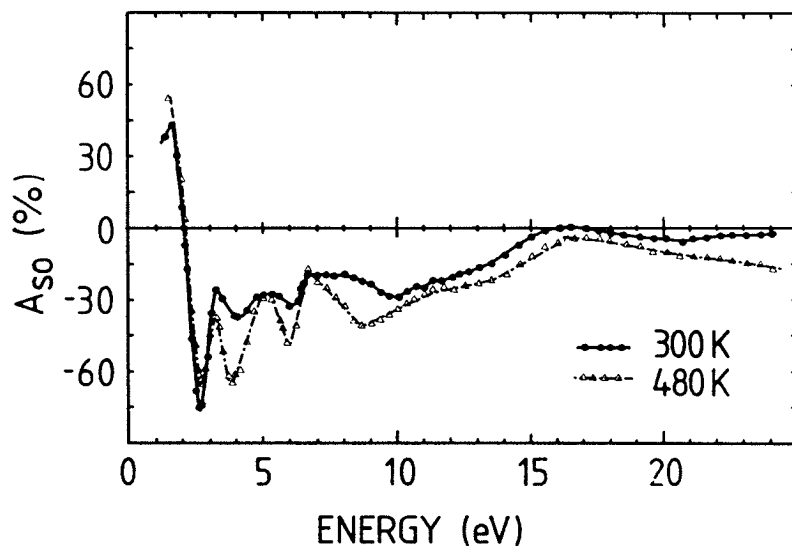


Abb.3.3: Spin-Bahn-Asymmetrie als Funktion der Energie der Primärelektronen bei zwei verschiedenen Kristalltemperaturen ($\theta = 16,5^\circ$ und $\phi = 3^\circ$). A_{so} zeigt kein gleichmäßiges Temperaturverhalten.

Azimuthwinkel ϕ die Spin-Bahn-Asymmetrie bei zwei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Das unterschiedliche Temperaturverhalten von A_{so} bei verschiedenen Energien wird deutlich. Alle drei möglichen Temperaturverhalten sind vorhanden. A_{so} kann über weite Temperaturbereiche konstant, fallend oder steigend sein! Da wir aber einen Effekt

verfolgen wollen, der möglichst nur im Bereich des Oberflächenschmelzens einen Einfluß auf A_{so} hat, kommen nur die Energien in Frage, wo der Temperaturverlauf von A_{so} bei niedrigeren Temperaturen ($T \leq 500$ K) möglichst konstant ist.

Im folgenden wird gezeigt, wie die Streuparameter zu wählen sind, so daß der singuläre Teil von $A_{so}^{00}(T)$ gegenüber dem analytischen Teil deutlich überwiegt. Letzterer sorgt nämlich für Abrundungen im Bereich von T_c und unkontrolliertes Verhalten darunter.

Als Voraussetzung müssen die Energie E_p und der Einfallswinkel θ der Primärelektronen so gewählt werden, daß der Anteil der Vielfachstreuung dominant ist. Nur durch die Vielfachstreuung wird der Phasenübergang beobachtbar. Dazu ist es vorteilhaft, entsprechend Abb.3.2 den Verlauf von A_{so} bei verschiedenen Energien E_p und Einfallswinkeln θ zu bestimmen und ihn mit einem (in kinematischer Näherung) berechneten atomaren Spektrum zu vergleichen. Dieser Schritt ist für A_{so} einfach, da es eine normierte Größe darstellt. Bei reinen Intensitätsmessungen ist man hingegen auf absolute Werte angewiesen, um Einzel- und Vielfachstreuung durch Vergleich mit Rechnungen auseinanderzuhalten. Das Verfahren für A_{so} ist in Abb.3.4 dargestellt. Diese Abbildung zeigt den gemessenen Verlauf von A_{so} als Funktion der Energie und dazu einen in kinematischer Näherung berechneten Verlauf dieser Asymmetrie /66,67/ bei gleichen Randbedingungen. Das Fehlen jeglicher Gemeinsamkeiten bestätigt damit die bereits u.a. in Ref. 57 gemachte Aussage, daß bei niedrigen Energien die Vielfachstreuung überwiegt. LEED-Experimente, die in diesem Energiebereich zum Zweck der Bestimmung der langreichweitigen Ordnung durchgeführt wurden, setzen aber die Gültigkeit der kinematischen Näherung voraus. Angesichts obiger Feststellung erscheint die Rechtfertigung dieser Näherung zweifelhaft. Die Aussagekraft einfacher LEED-Experimente ist sicher nur bei höheren Energien, wo die kinematische Näherung eher gilt, gewährleistet.

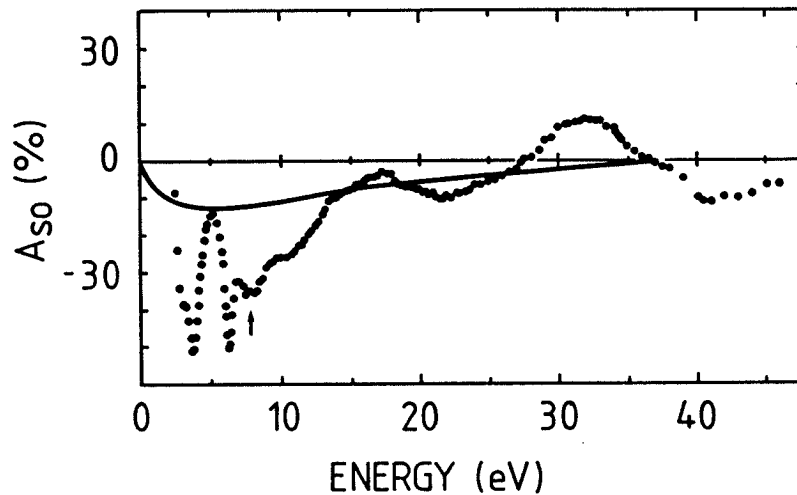


Abb.3.4: Vergleich eines gemessenen (Punkte) und eines berechneten (Einzelstreuung; durchgezogene Linie) Spektrums von A_{so} in Abhängigkeit von der Primärenergie der Elektronen für $\theta = 16^\circ$ und $\phi = -55^\circ$.

Eine letzte Bemerkung soll hier noch gemacht werden: Es zeigt sich, daß entlang einer hochsymmetrischen Richtung ($\phi = 0^\circ$ ([001]Achse) oder $\phi = 90^\circ$ ($[\bar{1}10]$ Achse) in diesem Fall) der Untergrund hoch polarisiert ist ($A_{so} \leq 25\%$). Beim Phasenübergang beobachtet man dementsprechend eine relativ kleine Änderung von $A_{so}^G(T)$. Der Azimuthwinkel ϕ sollte deshalb so gewählt werden, daß A_{so} bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs so klein wie möglich ist. Nur so kann man erreichen, daß die Änderung am Schmelzpunkt maximal ist.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

Abb.3.5 zeigt eine temperaturabhängige Messung der Intensität I_G und der Asymmetrie A_{so} am 00-Strahl für die in dem Abbildungstext ange-

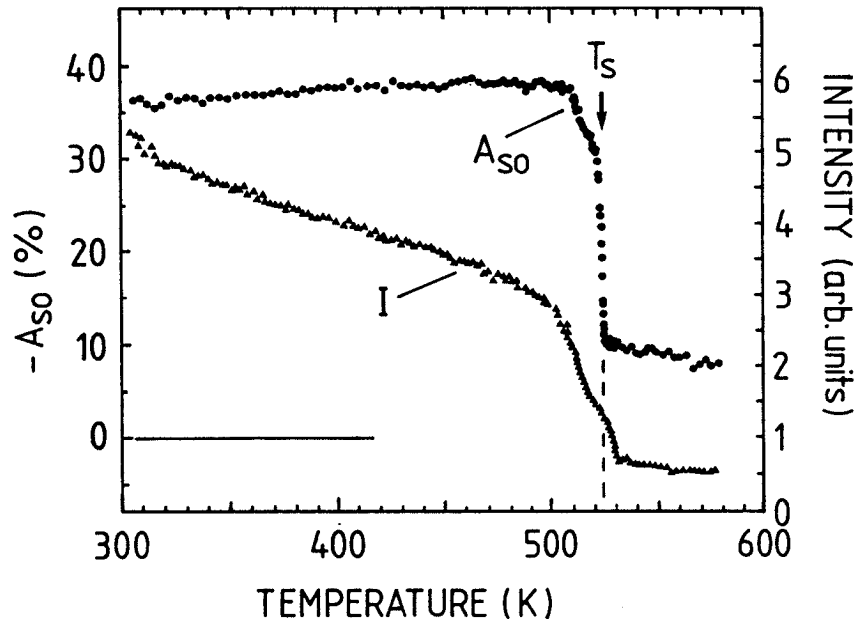


Abb.3.5: Verlauf der Intensität und der Spin-Bahn-Asymmetrie zwischen 300 K und 575 K ($E_p = 7,5$ eV; $\theta = 15^\circ$; $\phi = -55^\circ$). Die Volumenschmelztemperatur beträgt $T_m = 600,7$ K. Bei $T_s \approx 524 \pm 1$ K sind die ersten zwei Atomlagen geschmolzen. Auffällig ist das deutliche Verhalten von A_{so} bei T_s .

gegebenen Streuparameter. I_G und A_{so} wurden gleichzeitig gemessen, wobei I_G die Zählrate pro Sekunde, korrigiert um die geringfügige Abnahme des Photostroms darstellt. Man erkennt in beiden Kurven deutlich das nicht-analytische Verhalten in der Nähe von 530 K. Gemäß den Referenzen 10 und 11 handelt es sich hier um den Beginn des Schmelzens der Oberflächenschichten. Entsprechend den Ausführungen in Kap.3.2 zeigt $A_{so}(T)$ in der Nähe von T_c ein viel ausgeprägteres Verhalten als $I_G(T)$. $A_{so}(T)$ wird hier offensichtlich durch den singulären Teil des Phasenübergangs bestimmt, während $I_G(T)$ u.a. durch den Einfluß des exponentiellen Debye-Waller-Anteils abgerundet wird. Man kann aus dem Verlauf von $A_{so}(T)$ die Oberflächenschmelztemperatur T_s direkt ablesen. Aus Abb.3.5

ergibt sich $T_S = 524 \pm 1$ K. Als Ergebnis aus einer Vielzahl von Messungen erhalten wir einen mittleren Wert von $T_S = 527 \pm 3$ K. Dieser Wert liegt damit in dem von Frenken et al. /12/ angegebenen Temperaturbereich von $T_S \geq 0,75T_m \simeq 450$ K für den Beginn der Unordnung der oberen Atomlagen.

Das entscheidende Ergebnis aus Abb.3.5 ist das beinahe unstetige Verhalten von A_{so} in der Nähe von T_S . Dieser Temperaturbereich wurde extrem langsam durchfahren, um stets im thermischen Gleichgewicht zu messen und Temperaturgradienten zu vermeiden. Die Messungen zeigen hier einen plötzlichen, steilen Abfall der Asymmetrie. Da A_{so} gemäß den Ausführungen in Kap.3.1 ein Maß für das Verhalten der kurzreichweitigen Ordnung darstellt, ist ihre Unstetigkeit eindeutig als Merkmal eines Phasenübergangs 1. Ordnung einzustufen. Die ideale Messung sollte natürlich eine plötzliche Änderung von $A_{so}(T)$ ergeben, d.h. in der Nähe von T_c sollten zwischen $A_{so}(T \leq T_S)$ und $A_{so}(T \geq T_S)$ keine Meßpunkte möglich sein. Defekte, die endliche Eindringtiefe der Elektronen und wahrscheinlich eine gewisse Restordnung in der Flüssigkeit aufgrund des geordneten Volumens verhindern die Beobachtung eines "mathematisch" scharfen Phasenübergangs 1. Ordnung.

In Abb.3.5 fällt auf, daß $A_{so}(T)$ für $T > T_S$ nicht den Wert Null, sondern einen Wert $A_{so}(T > T_S) \simeq 10\%$ annimmt. Abb.3.6 zeigt zwei Messungen: die schwarzen Meßpunkte wurden entsprechend der Messung in Abb.3.5 ermittelt, während die Kreise bei gleicher Primärenergie E_p gleichem Azimuthwinkel und im gleichen Temperaturintervall, aber ca. 7 Winkelgrad außerhalb des 00-Strahls ("off beam") gemessen wurden. Die zweite Meßreihe stellt damit eine Messung der Polarisierung des diffusen Untergrundes dar. Diese Untergrundpolarisation hat hauptsächlich atomaren Ursprung. Sie ist daher nicht temperaturabhängig und stellt den Wert dar, den $A_{so}(T)$ bei hohen Temperaturen annimmt.

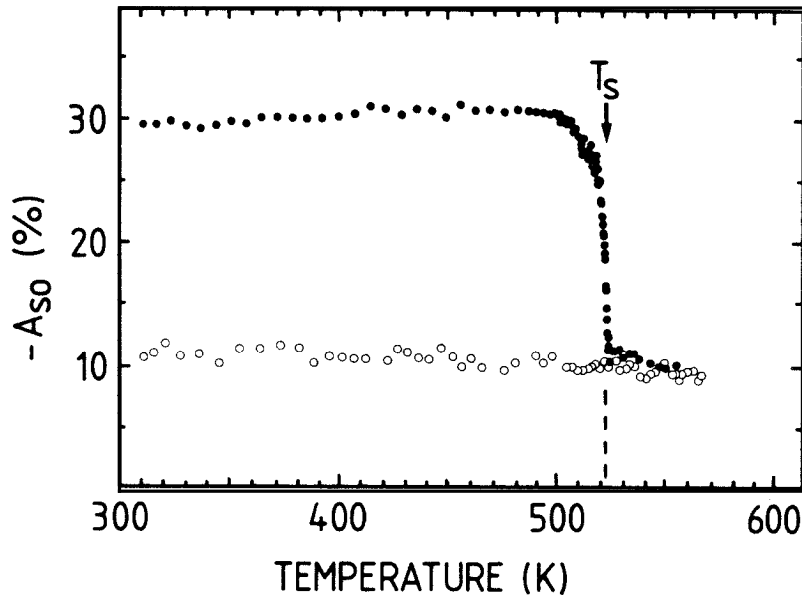


Abb.3.6: Spin-Bahn-Asymmetrie des OO-Strahls (volle Kreise) und des diffusen Untergrundes ("off-beam"; leere Kreise) als Funktion der Probestemperatur ($E_p = 6,5$ eV; $\phi = -55^\circ$; $T_s = 523 \pm 1$ K). Oberhalb T_s hat man nur noch diffuse Streuung.

Phasenübergänge 1. Ordnung sind gekennzeichnet durch Hystereseeffekte wie sie beim Volumenschmelzen vorkommen. Man kann zwar (wahrscheinlich wegen dem Oberflächenschmelzen) einen Festkörper nicht über T_m erhitzen, ohne daß er schmilzt, aber eine Flüssigkeit kann soweit unterkühlt werden, daß sie auch unterhalb T_m kurzzeitig existiert. Es stellt sich daher zwangsläufig die Frage nach dem Vorhandensein eines solchen Effektes. Dazu wurden wiederholte Male Reversibilitätsmessungen von $A_{so}(T)$ durchgeführt. In Abb.3.7 ist eine solche Messung dargestellt.

Sie zeigt den Verlauf von $A_{so}(T)$ und $I(T)$ beim langsamen Heizen und langsamen Kühlen. Es wird hier absichtlich eine Messung dargestellt, die zeigt, was passiert, wenn die experimentellen Parameter nicht sorgfältig optimiert werden. Messungen bei experimentellen Parametern wie in Abb.3.5 zeigen das gleiche Hystereseverhalten. Der Verlauf weicht klar von dem in Abb.3.5 dargestellten ab. Wir vermuten, daß der

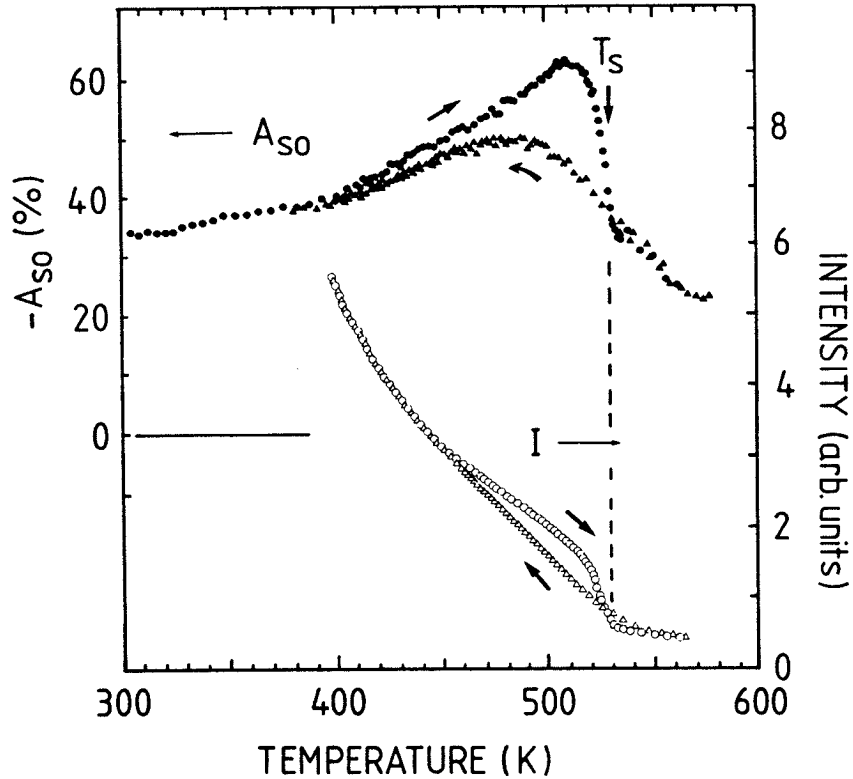


Abb.3.7: Verlauf der Intensität (offene Symbole) und der Spin-Bahn-Asymmetrie (gefüllte Symbole) beim Heizen (Kreise) und Abkühlen (Dreiecke) für $E_p = 4,1$ eV; $\theta = 19^\circ$ und $\phi = 3^\circ$. Der analytische Teil von A_{so} ist besonders ausgeprägt und rundet den Übergang ab ($T_s = 528 \pm 2$ K). Die Irreversibilität wird deutlich.

analytische Teil von $A_{so}(T)$ in (3.8) einen deutlichen temperaturabhängigen Beitrag leistet; er nimmt als Funktion der Temperatur zu und bewirkt zusätzlich ein Abrunden des Übergangs. Außerdem ist der Untergrund gemäß (3.2) höher polarisiert; Der Azimuth-Winkel beträgt hier $\phi \approx 3^\circ$, d.h. eine Symmetrieebene liegt in etwa in der Streuebene der Elektronen. Trotzdem zeigt der Verlauf von $A_{so}(T)$ deutlich den Effekt des Oberflächenschmelzens bei $T_s \approx 527 \pm 2$ K. Die Bestimmung von T_s ist hier aufgrund der Abrundung mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet.

Abb.3.7 zeigt deutlich, daß weder $A_{so}(T)$ noch $I(T)$ vollständig reversibel sind. Beide zeigen deutlich ein Hystereseverhalten. Bei Temperaturen $T > T_S$, wo der Schmelzvorgang schon stattgefunden hat, sind nur noch reversible Änderungen des relativen Abstandes zwischen den Atomen möglich, und $A_{so}(T)$ bzw. $I(T)$ reversibel.

Unterhalb T_S weichen $A_{so}^{\rightarrow}(T)$ und $A_{so}^{\leftarrow}(T)$ (" $\rightarrow$ " bzw. " $\leftarrow$ " bedeutet Heizen bzw. Abkühlen) in einem Temperaturintervall von ca. 100 K deutlich voneinander ab. Die dazugehörigen Intensitäten zeigen das gleiche Verhalten, allerdings nicht so ausgeprägt. Erst unterhalb 400 K ist der Verlauf wieder identisch. Hier scheint die ursprüngliche Ordnung wieder hergestellt zu sein. Läßt man die Probe unter dieser Temperatur abkühlen, so werden bei erneutem Heizen die gleichen $A_{so}^{\rightarrow}(T)$ - Werte erreicht. Der Verlauf ist also irreversibel aber reproduzierbar. Damit ist ein weiterer Beweis für einen Phasenübergang 1. Ordnung erbracht.

Die Irreversibilität steht anscheinend im Widerspruch zu Aussagen von Frenken et al. /12/. Diese Autoren schreiben, daß ihre Rutherford-Rückstreuungsmessungen reversibel sind. Sie verwenden allerdings Protonen mit Energien von 97,5 keV mit einer Tiefenauflösung, die größer als 4 Atomlagen ist. Damit sind sie zum einen unempfindlicher auf die oberen Atomlagen als SPLEED. Zum anderen beeinflussen die hochenergetischen Protonen sicherlich die Oberflächenlagen im kritischen Bereich. Ein Phasenübergang 1. Ordnung könnte durch solche Störungen durchaus reversibel gemacht werden. Elektronen, wie sie in vorliegender Arbeit eingesetzt wurden, sind dagegen "sanfter" zur Oberflächenstruktur.

Prince et al. /13/ finden eine Oberflächenschmelztemperatur $T_S \approx 543 \pm 3$ K, die deutlich oberhalb unseres Wertes liegt. Dazu muß aber gesagt werden, daß diese Temperatur mit Hilfe eines komplizierten Extrapolationsverfahrens ermittelt wurde. Die Fehlerabschätzung könnte daher zu optimistisch sein. Außerdem betrug die Heizrate während den Messungen 0,1 K/sec. (vgl. dazu 0,004 K/sec. in vorliegender Arbeit). Zu schnelles Heizen kann leicht zu Temperaturgradienten führen.

Gemessen wird dann eine zu hohe Schmelztemperatur. Prince et al. beobachten geringfügige Unterschiede im Verlauf der $I(T)$ - Kurven beim Heizen und beim Abkühlen. Sie führen das auf kleine Streufelder der Probenheizung zurück. Wir glauben vielmehr, daß hier bereits ein Hystereseeffekt beobachtet wurde, dieser aber wegen des Meßverfahrens und wegen des unempfindlicheren $I(T)$ - Verlaufs bei T_S nicht deutlich wurde.

In diesem Teil der Arbeit wurde gezeigt, wie man SPLEED zur Untersuchung struktureller Phasenübergänge einsetzen kann. A_{so} zeigt das gleiche Temperaturverhalten wie die Oberflächenenergie des Systems. Aus dieser "energieähnlichen" Singularität von $A_{so}(T)$ läßt sich die Ordnung des Phasenübergangs und gegebenenfalls der kritische Exponent α bestimmen.

Das "Testsystem" Oberflächenschmelzen von Pb(110) zeigt die charakteristischen Merkmale eines diskontinuierlichen Übergangs nämlich a) unstetiges Verhalten am kritischen Punkt und b) Irreversibilität. Oberflächenschmelzen ist damit, wie auch Volumenschmelzen ein Phasenübergang 1. Ordnung. Als Schmelztemperatur der Oberfläche erhalten wir $T_S = 527 \pm 3$ K. Wegen der großen Oberflächenempfindlichkeit von SPLEED ist es nicht möglich, Aussagen über das Fortschreiten der Dicke der geschmolzenen Schicht zu machen.

4. Zusammenfassung

Mit der Methode der spinpolarisierten niederenergetischen Elektronenbeugung (SPLEED) wurden zwei verschiedene Phasenübergänge untersucht.

Es wurden epitaktische Fe-Filme auf Au(100) im Bereich einer Monolage aufgedampft und damit ein Modell für ein zweidimensionales System geschaffen. Damit konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

- 1) Alle Filme mit Dicken $d \geq 1$ Monolage sind ferromagnetisch und zeigen einen scharfen Phasenübergang 2. Ordnung bei einer dickenabhängigen Curie-Temperatur.
- 2) Die Magnetisierung M verschwindet am kritischen Punkt gemäß einem Potenzgesetz der Form $M \sim (1-T/T_c)^\beta$, wobei $\beta = 0,22 \pm 0,02$ ist.
- 3) Die Fe-Filme erfüllen als Modelle für zweidimensionale ferromagnetische Systeme die Universalitätshypothese, β ist unabhängig von der Stärke der magnetischen Wechselwirkung.

Die Untersuchung des Oberflächenschmelzens an der Pb(110)-Oberfläche liefert folgende Ergebnisse:

- 1) Bei geeigneter Wahl der experimentellen Streubedingungen eignet sich SPLEED auch zur Untersuchung von Ordnungs-Unordnungsphasenübergängen.
- 2) Das Oberflächenschmelzen von Pb(110) setzt schon unterhalb von 530 K ein ($T_{\text{Volumen}} = 600,7 \text{ K}$).
- 3) Oberflächenschmelzen ist wie im Volumen ein Phasenübergang 1. Ordnung.

Literaturliste

- /1/ Eine detaillierte Übersicht über theoretische Modelle des Magnetismus findet man bei: D.C. Mattis, The Theory of Magnetism II, Springer Series in Solid State Sciences 55, Springer Verlag, Berlin 1985
- /2/ N.D. Mermin und H. Wagner, Phys. Rev. Lett. 17, 1133 (1966)
- /3/ J.V. Jose, L.P. Kadanoff, S. Kirkpatrick und D.R. Nelson, Phys. Rev. B16, 1217 (1977)
- /4/ Y. Yafet, J. Kwo und E.M. Gyorgy, Phys. Rev. B33, 6519 (1986)
- /5/ K. Wilson, Sci. Am. 241, No. 2, 140 (1979)
- /6/ Chun Li, A.J. Freeman und C.L. Fu, J. Magn. Magn. Mat. 75, 201 (1988) und dortige Referenzen
- /7/ Eine ausführliche Behandlung von polarisierten Elektronen findet man bei: J. Kessler, Polarized Electrons, Springer-Verlag, Berlin 1976
- /8/ R. Feder und H. Pleyer, Surf. Sci. 117, 285 (1982)
- /9/ R.M. Suter und Ch. Hohenemser, J. Appl. Phys. 50, 1814 (1979)
- /10/ M. Taborrelli, O. Paul, O. Züger und M. Landolt, J. de Physique, Colloque C8, 49, 1659 (1988)
- /11/ A.R. Ubbelohde, The Molten State of Matter, Wiley, New York, 1978
- /12/ J.W.M. Frenken und J.F. van der Veen, Phys. Rev. Lett. 54, 134 (1985)
J.W.M. Frenken, P.M.J. Marree und J.F. van der Veen, Phys. Rev. B34, 7506 (1986)
- /13/ K.C. Prince, U. Breuer und H.P. Bonzel, Phys. Rev. Lett. 60, 1146 (1988)
U. Breuer, Diplomarbeit, RWTH-Aachen 1987
- /14/ R. Lipowsky, U. Breuer, K.C. Prince und H.P. Bonzel, Phys. Rev. Lett. 62, 913 (1989)
- /15/ R. Lipowsky und W. Speth, Phys. Rev. B28, 3983 (1983);
R. Lipowsky, Phys. Rev. Lett. 49, 1575 (1982)
- /16/ J.C. Le Guillon und J. Zinn-Justin, Phys. Rev. Lett. 39, 95 (1977)
- /17/ L. Landau und E.M. Lifschitz, Statistische Physik, Band 5, Akademie-Verlag, Ost-Berlin, 1979

- /18/ M.E. Fisher, Scaling, Universality and Renormalization Group Theory, Lecture Notes in Physics, Springer Verlag Berlin, 1982
- /19/ L. Landau und E.M. Lifschitz, Statistische Physik, Band 9, Akademie-Verlag, Ost-Berlin, 1979
- /20/ R. Germar, W. Dürr, J.W. Krewer und W. Gudat, Appl. Phys. A47, 393 (1988)
- /21/ R. Germar, Diplomarbeit, Universität Köln 1988
- /22/ W. Dürr, M. Taborelli, O. Paul, R. Germar, W. Gudat, D. Pescia und M. Landolt, Phys. Rev. Lett. 62, 206 (1989)
- /23/ A. Clarke, P.J. Rous, M. Arndt, G. Jennings und R.F. Willis, Surf. Sci 192, L843 (1987)
- /24/ W.F. Egelhoff, Phys. Rev. B30, 1052 (1984)
- /25/ S.T. Purcell, B. Heinrich und A.S. Arrot, Phys. Rev. B35, 6458 (1987)
- /26/ C.J. Powell, Surf. Sci. 44, 29 (1974)
- /27/ D.T. Pierce und F. Meier, Phys. Rev. B13, 5484 (1976)
- /28/ J.J. Scheer und J. van Laar, Solid State Comm. 3, 189 (1965)
- /29/ S.F. Alvarado, M. Campagna und H. Hopster, Phys. Rev. Lett. 48, 51 (1982)
- /30/ L.A. Vredevoe und R.E. De Wames, Phys. Rev. 176, 684 (1968)
- /31/ S.F. Alvarado, R. Feder, H. Hopster, F. Ciccacci und H. Pleyer, Z. Phys. B49, 129 (1982)
- /32/ V.L. Pokrovskii und M.V. Feigel'man, Sov. Phys. JETP 45, 291 (1977)
- /33/ J.M. Kosterlitz und D.J. Thouless, J. Phys. C6, 1181 (1973)
- /34/ V.L. Berezinskii Sov. Phys. JETP, 32, 493 (1971)
- /35/ M. Bander und D.L. Mills, Phys. Rev. B38, 12015 (1988)
- /36/ S.D. Bader und E.R. Moog, J. Appl. Phys. 61, 3729 (1987)
- /37/ M. Farle und K. Baberschke, Phys. Rev. Lett. 58, 511 (1987)
- /38/ D. Pescia, M. Stampanoni, G.L. Bona, A. Vaterlaus, R.F. Willis und F. Meier, Phys. Rev. Lett. 58, 2126 (1987)
- /39/ M. Przybylski und U. Gradmann, Phys. Rev. Lett. 59, 1152 (1987)

- . Stamparoni, A. Vaterlaus, M. Aeschlimann und F. Meier, Phys. Rev. Lett. 59, 2463 (1987)
- E. Stanley in "Phase Transitions and Critical Phenomena", Hrsg. C. Domb, M.S. Green, Academic Press, London
- L. Pokrovskii, private Mitteilung an D. Pescia, April 1989
- Landolt, in "Spin-Polarized Electrons in Surface Physics", Hrsg. R. Feder, World Scientific, Singapur 1986
- C. Bartelt, T.L. Einstein und L.D. Roelofs, Phys. Rev. B32, 2993 (1985), und dortige Referenzen
- C. Bartelt, T.L. Einstein und L.D. Roelofs, Surf. Sci. 149, L47 (1985)
- E. Stanley und T.A. Kaplan, Phys. Rev. Lett. 17, 913 (1966)
- K. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Stoll, Surf. Sci. 144, 21 (1984)
- N. Barber, in "Phase Transitions and Critical Phenomena", Hrsg. C. Domb und J.L. Lebowitz, Academic Press, New York 1983, Band 8
- M. McCoy und Tai Tsun Wu, Phys. Rev. Lett. 21, 549 (1968)
- A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev. 96, 99 (1954)
- R. Couchman und W.A. Jesser, Philos. Mag. 35, 787 (1977)
- A. Lindemann, Z. Phys. 14, 609 (1910)
- N. Shapiro, Phys. Rev. B1, 3982 (1970)
- Q. Broughton und L.V. Woodcock, J. Phys. C11, 2743 (1978)
- S. Jayanthi, E. Tosatti und L. Pietronero, Phys. Rev. B31, 3456 (1985)
- Q. Broughton und G.M. Gilmer, Phys. Rev. Lett. 56, 2692 (1986)
- Prayanov und E. Tosatti, Phys. Rev. Lett. 59, 2207 (1987), und dortige Referenzen
- Die detaillierte Übersicht über strukturelle Oberflächenuntersuchungen mit LEED findet man bei: K. Heinz, Progr. in Surf. Sci. 7, 239 (1988)
- C. McRae und R.A. Malic, Surf. Sci. 148, 551 (1984)
- F. Campuzano, M.S. Foster, G. Jennings, R.F. Willis und W. Neitzel, Phys. Rev. Lett. 54, 2684 (1985)

- /60/ W. Moritz und M.G. Lagally, Phys. Rev. Lett 56, 865 (1986)
- /61/ S.F. Alvarado, M. Campagna, A. Fattah und W. Uelhoff, Z. Phys. B66, 103 (1987)
- /62/ R.W. James, The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, G. Bell & Sons, London, 1958
- /63/ D.K. Saldin, J.B. Pendry, M.A. van Hove und G.A. Somorjai, Phys. Rev. B31, 1216 (1985)
- /64/ H.H. Farrell und G.A. Somorjai, Adv. Chem. Phys. 20, 215 (1971)
- /65/ Landolt-Börnstein, Vol. 4, Hrsg. H. Borchers und E. Schmitt, Springer Verlag, Berlin 1964
- /66/ J.W. Krewer, private Mitteilung
- /67/ W. Dürr, J.W. Krewer und D. Pescia, wird veröffentlicht

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut Elektronische Eigenschaften des Instituts für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt. Ich danke allen, die am Zustandekommen dieser Arbeit beteiligt waren.

Danken möchte ich Herrn Prof. M. Campagna für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen. Seine Anregungen, besonders hinsichtlich des Oberflächenschmelzens, haben meine Begeisterung für SPLEED entfacht. Er hat den Fortgang der Arbeit bis zu seinem Ausscheiden aus dem Institut stets mit großem Interesse verfolgt.

Herrn Prof. W. Gudat, der die kommissarische Leitung dieses Instituts übernommen hat, danke ich für die anschließende Betreuung dieser Arbeit, und für die hilfreichen Anregungen und Hinweise.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. D.L. Pescia für die Einführung in das Thema und zahlreiche Diskussionen im Zusammenhang damit. Sein unermüdliches Engagement und sein faires und kollegiales Verhalten haben zu einem angenehmen und erfrischenden Arbeitsklima beigetragen.

Herrn W. Meier danke ich für die stets freundliche und hilfsbereite technische Unterstützung.

Für zahlreiche Diskussionen und besonders für das freundschaftliche Verhältnis danke ich meinen Kollegen B.M. Dauth, T. Dodt, R. Germar, D. Kerkmann, J.W. Krewer, W. Piepke, F. Schumann, H. Sommer, B. van Look und T. Woike.

Die Herren F.P. Johnen, R. Otto und P. Wintz haben mir bei zahlreichen technischen Problemen geholfen.

Danken möchte ich auch Frä. D. Busch für die sorgfältige Reinschrift dieses Manuskripts.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau A. Dürr, die jahrelang großes Verständnis für meine Arbeit aufgebracht hat und so manchen Abend alleine verbringen mußte.

