

**Magnetische Eigenschaften kleiner Chrom-  
und Gadoliniumcluster, deponiert auf  
magnetischen Substraten**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
Matthias Reif  
aus Spaichingen

Hamburg 2005

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. W. Wurth Prof. Dr. U. Merkt
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. W. Wurth Prof. Dr. D. Heitmann
Datum der Disputation:	26.08.2005
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Dr. K. Petermann
Dekan des Fachbereichs Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. G. Huber

# **Magnetische Eigenschaften kleiner Chrom- und Gadoliniumcluster, deponiert auf magnetischen Substraten**

## **KURZFASSUNG**

Kleine, auf magnetischen Substraten deponierte Cluster weisen ein komplexes magnetisches Verhalten auf. Parameter, die für die beobachteten magnetischen Eigenschaften wesentlich sind, sind die Clustergröße, die Cluster-Substrat-Wechselwirkung sowie der Grad der Lokalisierung der den Magnetismus tragenden Elektronen.

In der vorliegenden Arbeit wurden auf magnetischen Fe/Cu(100) und Ni/Cu(100) Substraten deponierte Chromcluster sowie auf Fe/Cu(100) Substraten deponierte Gadoliniumcluster untersucht. Die magnetischen Eigenschaften dieser Cluster wurden mit Hilfe des zirkularen magnetischen Röntgendifferenzspektroskopie (XMCD) untersucht.

Deponierte Chromcluster, ein Beispiel delocalisierter Elektronensysteme, weisen eine starke Abhängigkeit der beobachteten magnetischen Eigenschaften von der Clustergröße sowie von der Cluster-Substrat-Wechselwirkung auf. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen von Rechnungen lässt auf eine nichtkollineare Kopplung der magnetischen Momente auf atomarer Ebene schließen, welche ihre Ursache in dem Wechselspiel zwischen antiferromagnetischer Ordnung und magnetischer Frustration hat.

Kleine Gadolinium- und Gadoliniumoxidcluster zeigen hingegen aufgrund der starken Lokalisierung der den Magnetismus tragenden Elektronen von der Clustergröße und der Cluster-Substrat-Wechselwirkung vergleichsweise unabhängige magnetische Eigenschaften.

# **Magnetic properties of small chromium and gadolinium clusters, deposited on magnetic substrates**

## **ABSTRACT**

Small, on magnetic substrates deposited clusters show a complex magnetic behavior. The intrinsic parameters of the measured magnetic properties are the cluster size, the cluster-substrate-interaction as well as the degree of localization of the electrons, being responsible for the observed magnetic properties.

In the present thesis, Chromium clusters deposited on magnetic Fe/Cu(100) and Ni/Cu(100) substrates as well as Gadolinium and Gadolinium oxide clusters deposited on magnetic Fe/Cu(100) substrates have been investigated. The magnetic properties have been determined using x-ray magnetic circular dichroism (XMCD).

Deposited Chromium clusters, which are an example for delocalized electron systems, show a strong dependence of the observed magnetic properties of the cluster size as well as of the cluster-substrate-interaction. The comparison of the experimental results with the results of calculations show that the magnetic properties can be described by a non-collinear coupling of the local magnetic moments. The origin of the non-collinear magnetic coupling is related to the interplay between antiferromagnetic coupling and magnetic frustration.

Small Gadolinium and Gadolinium oxide clusters show a different magnetic behavior. Due to the strong localization of the electrons carrying the magnetism, the magnetic properties of these clusters are comparably independent of the cluster size and the cluster-substrate-interaction.



*Groß sind die Werke des Herrn;  
wer sie erforscht, der hat Freude daran.*

Psalm 111,2



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung in das Themengebiet</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund und bisherige Experimente</b>	<b>7</b>
2.1	Magnetismus der 3d-Übergangsmetalle und der 4f-Lanthanide . . . . .	7
2.2	Chrom . . . . .	10
2.2.1	Eigenschaften der 2p→3d Absorption . . . . .	10
2.2.2	Magnetische Eigenschaften von Chrom in reduzierten Dimensionen . . . . .	11
2.3	Gadolinium . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Methode: XMCD</b>	<b>37</b>
3.1	Innerschalenabsorption: NEXAFS . . . . .	38
3.2	X-Ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) . . . . .	41
3.2.1	Summenregeln zur Extraktion der magnetischen Momente . . .	43
3.2.2	Korrektur der Summenregeln für das Übergangsmetall Chrom .	48
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau und Grundlagen der Experimente</b>	<b>51</b>
4.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	51
4.2	Clustererzeugung . . . . .	56
4.3	„Soft-Landing“ . . . . .	60
4.4	Eigenschaften ultradünner Metallschichten . . . . .	61
4.4.1	Magnetische Anisotropie . . . . .	61
4.4.2	Eigenschaften ultradünner Fe/Cu(100) Schichten . . . . .	62
4.4.3	Eigenschaften Ultradünner Ni/Cu(100) Schichten . . . . .	70
4.5	Probenpräparation . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Präparative Messungen</b>	<b>77</b>
5.1	Bestimmung der Argon Schichtdicken: XPS . . . . .	77
5.2	Massenspektren . . . . .	80
5.3	Kalibration des Verdampfers . . . . .	82
5.3.1	Mittels XPS . . . . .	83
5.3.2	Weitere Kalibrationsmöglichkeiten . . . . .	85
5.4	Magnetische Eigenschaften ultradünner Übergangsmetallschichten . .	87
5.4.1	XMCD: Fe/Cu(100) . . . . .	87
5.4.2	XMCD: Ni/Cu(100) . . . . .	92

<b>6</b>	<b>Elektronische Struktur der Cr<sub>N</sub>/Fe Cluster</b>	<b>97</b>
6.1	Vergleich: Atom - Cluster - Festkörper . . . . .	97
6.2	Position der L <sub>3</sub> - und L <sub>2</sub> -Maxima . . . . .	99
6.3	Struktur der Cluster . . . . .	101
6.4	Spin-Bahn-Aufspaltung . . . . .	105
6.5	Wirkungsquerschnitt . . . . .	105
<b>7</b>	<b>Schwache Cr<sub>N</sub>-Substrat Kopplung: Magnetische Eigenschaften</b>	<b>111</b>
7.1	Ergebnisse . . . . .	111
7.2	Diskussion . . . . .	116
<b>8</b>	<b>Magnetische Struktur bei starker Cr<sub>N</sub>-Substrat Wechselwirkung</b>	<b>121</b>
8.1	Kopplung an das Substrat . . . . .	121
8.2	Normierter Dichroismus . . . . .	122
8.3	Magnetische Momente pro 3d-Lochzustand . . . . .	126
8.4	Verhältnis von Bahn- zu Spinmagnetisierung . . . . .	134
8.5	Kalibration der Spinmomente . . . . .	134
8.6	Maximapositionen . . . . .	136
<b>9</b>	<b>Magnetische Eigenschaften von Gd<sub>N</sub> - lokalisierte Momente</b>	<b>139</b>
9.1	3d→4f Anregung . . . . .	139
9.2	4d→4f Anregung . . . . .	144
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>149</b>
<b>A</b>	<b>Auswertung der Daten</b>	<b>153</b>
A.1	Normierung und Hintergrundabzug der Absorptionsspektren . . . . .	153
A.2	Stufenabzug . . . . .	156
A.3	Auswertung der Cr <sub>N</sub> /Fe Summenspektren . . . . .	160
A.4	Auswertung der Cr <sub>N</sub> /Ni/Cu(100) Spektren . . . . .	164
A.5	Auswertung der Cr <sub>N</sub> /Fe/Cu(100) Spektren . . . . .	166
A.6	Auswertung der Gd <sub>n</sub> /Fe/Cu(100) Spektren . . . . .	169
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>VIII</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>X</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XXV</b>

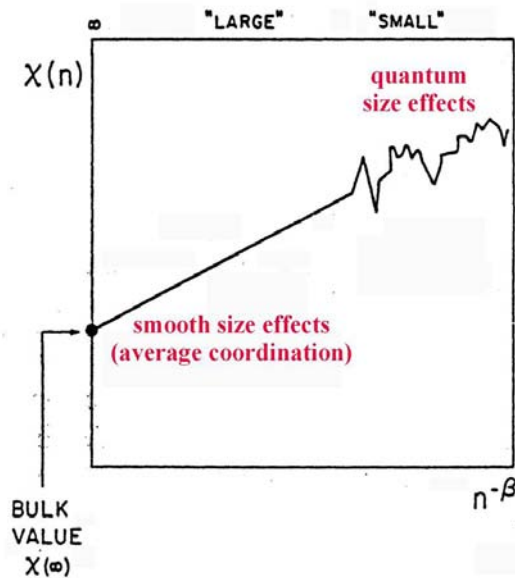


# Kapitel 1

## Einführung in das Themengebiet

Cluster beschreiben den Übergang physikalischer Eigenschaften vom Festkörper hin zu denen freier Atome. Gerade im Hinblick auf ihre magnetischen Eigenschaften sind Cluster ein Modellsystem, welches wesentlich zum grundlegenden Verständnis des Magnetismus beiträgt. So konnte für kleine deponierte ferromagnetische Cluster am Beispiel des Eisens gezeigt werden, dass deren magnetische Momente gegenüber denen des Festkörpers erhöht sind, und stark von der Größe der Cluster abhängen [88]. Die Größenabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften ist hierbei charakteristisch für Cluster. Die Koordination der Clusteratome sowie das Verhältnis von Oberflächen- zu Festkörperatomen sind Größen, die die Eigenschaften der Cluster maßgeblich beeinflussen. Abbildung 1.1 stellt ein typisches Verhalten einer physikalischen Größe  $\chi(n)$  in Abhängigkeit der Clustergröße  $n$  dar (für  $\beta = 1/3$  ist  $n^{-\beta}$  der Radius der Cluster). Ausgehend von den Festkörper Wert  $\chi(\infty)$  ist eine monotone Änderung der Eigenschaft mit fallender Größe der Cluster typisch. Für kleine Cluster weicht das Verhalten hingegen von der monotonen Änderung ab. Aufgrund der Kleinheit dieser Systeme werden Quanteneffekte relevant, die für die Eigenschaften der Cluster ein nicht monotones Verhalten zur Folge haben. Daher sind kleine Cluster sehr interessante Systeme, einerseits um die grundlegenden, quantenmechanischen Effekte zu verstehen und andererseits ermöglichen diese besonderen physikalischen Eigenschaften der kleinen Cluster das Design zukünftiger, neuer Materialien. Im Bereich des Magnetismus spielt der „Giant Magneto Resistance“ (GMR) eine große Rolle in der modernen Speichertechnologie. Als erstes GMR System wurden Chrom-Eisen Schichtsysteme [59] genutzt, deren besondere magnetische Eigenschaften sich ideal für die Weiterentwicklung der magnetischen Speichertechnologie erwiesen haben. Gerade Chrom-Eisen Systeme besitzen eine große technologische Bedeutung. Schichtsysteme sind in ihrer lateralen Ausdehnung gegenüber Festkörpern begrenzt. Dieser Effekt ist in Clustern noch ausgeprägter, da deren Ausdehnung in allen Dimensionen begrenzt ist. Daher sind kleine deponierte Cluster ein interessantes Modellsystem für das weitergehende Verständnis des Magnetismus.

In der vorliegenden Arbeit wurden auf magnetischen Eisen- und Nickelsubstraten deponierte Chromcluster der Größe ein bis dreizehn Atome pro Cluster untersucht. Des Weiteren wurden die magnetischen Eigenschaften von auf Eisen deponierten Ga-



**Abbildung 1.1:** Änderung einer physikalischen Eigenschaft  $\chi(n)$  in Abhängigkeit der Clustergröße  $n$ . Im Bereich der kleinen Cluster dominieren Quanteneffekte die physikalischen Eigenschaften. [75]

doliniumatomen und Dimeren als auch deren Monoxide gemessen. Da die Größen der Cluster der vorliegenden Arbeit im Bereich der kleinen Cluster zu finden sind, sind ihre Eigenschaften wesentlich durch Quanteneffekte bestimmt. In der Vergangenheit wurde der Magnetismus von Clustern hauptsächlich an freien Clustern untersucht, da diese den Übergang von freien Atomen hin zum Festkörper ideal beschreiben. Gerade aber für mögliche technologische Anwendungen sind freie Cluster jedoch wenig geeignet; daher ist das Verständnis deponierter Cluster von großem Interesse.

Es gibt nur wenige Elemente (Fe, Co, Ni, Gd), welche im Festkörper bei Raumtemperatur Ferromagnetismus aufweisen, was seine Ursache in der Kopplung der atomaren Momente hat. Daher ist für Elemente, die nicht vollständig besetzte Schalen aufweisen und im Festkörper keine ferromagnetische Kopplung besitzen, im Bereich kleiner Cluster ein Übergang von den magnetischen Eigenschaften der freien Atome hin zu dem verschwindenden Magnetismus des Festkörpers zu erwarten. So konnte gezeigt werden, dass kleine Mn, Ru, Rh Cluster magnetisch sind [31, 76], die zugehörigen Festkörper hingegen nicht.

Die elektronische Struktur der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Elemente Chrom und Gadolinium weisen folgende Gemeinsamkeiten auf: Der Magnetismus wird im freien Atom jeweils von einer exakt halb gefüllten Schale getragen und in Schichtsystemen koppeln sie antiferromagnetisch an ferromagnetische Substrate der 3d-Übergangsmetalle. Nach den Hund'schen Regeln besitzen genau halb gefüllte Schalen maximale Spinmomente; die Bahnmomente koppeln zu Null. Die magnetischen Eigenschaften dieser beiden Elemente unterscheiden sich dennoch fundamental. Der Magnetismus des Chroms wird von den d-Elektronen getragen. Die d-Elektronen der

3d-Übergangsmetalle wechselwirken im Festkörper aufgrund der Ausdehnung dieser Orbitale stark und sind im Festkörper delokalisiert. Daher sind deren magnetische Eigenschaften abhängig von der Umgebung der einzelnen Atome und es wird eine starke Größenabhängigkeit erwartet. Chrom ist im Festkörper antiferromagnetisch, d.h. die vorhandenen atomaren Momente ordnen sich periodisch derart an, dass das magnetische Gesamtmoment zu Null koppelt. Gerade die antiferromagnetische Kopplung der atomaren magnetischen Momente wirft interessante Fragen auf. In kleinen Clustern können aus rein geometrischen Überlegungen nicht alle Momente antiparallel an benachbarte Momente koppeln. Daher gibt die Kopplung der atomaren Momente der Cluster interessante Einblicke in den Magnetismus auf einer atomaren Größenskala.

Die magnetischen Momente der Gruppe der Lanthanide, zu denen Gadolinium gehört, werden hauptsächlich, neben der unvollständig besetzten 5d- und 6s Orbitale, von den Elektronen der nicht vollständig besetzten f-Schale getragen. Im Unterschied zu den d-Elektronen der 3d-Übergangsmetalle sind die f-Elektronen stark am Ort der Atome lokalisiert. Daher ist eine direkte Wechselwirkung mit Orbitalen benachbarter Atome ausgeschlossen, und die magnetische Ordnung dieser Systeme wird über die delokalisierten (5d6s) Valenzelektronen vermittelt. Diese indirekte Kopplung der magnetischen Momente führt zu einem Verhalten, das sich grundlegend von dem itineranten Magnetismus der 3d-Übergangsmetalle unterscheidet. Insbesondere werden aufgrund der hohen Lokalisierung der f-Elektronen deren magnetische Eigenschaften vergleichsweise unabhängig von der Umgebung der Atome sein.

Trotz der Gemeinsamkeit in der genau halb gefüllten Schale, welche den Magnetismus dieser Elemente trägt, ist der Kopplungsmechanismus der atomaren Momente im Festkörper dieser Elemente sehr unterschiedlich. Daher sind die magnetischen Eigenschaften dieser beiden Clustersysteme sehr unterschiedlich und geben einen breiten Einblick in die Physik des Magnetismus.

Die Deposition der Cluster auf eine magnetische Substratoberfläche erweitert die Diskussion der magnetischen Eigenschaften um einen entscheidenden Parameter: die Cluster-Substrat Wechselwirkung. Die Cluster-Substrat Wechselwirkung beinhaltet im Wesentlichen zwei Parameter: die Hybridisierung der äußeren Clusterorbitale mit äußeren Substratorbitalen sowie die Austauschwechselwirkung zwischen Cluster und Substrat. Für antiferromagnetisch koppelnde Systeme wie Chrom ist neben der Kopplung der Momente innerhalb des Clusters die Kopplung an die Momente des Substrats ein Parameter, der die magnetischen Eigenschaften dieser Systeme stark beeinflusst. Gerade das Wechselspiel zwischen der Kopplung innerhalb des Clusters und der Kopplung an das Substrat ist grundlegend für das Verständnis der magnetischen Eigenschaften dieser Cluster. Für Gadolinium ist aufgrund der starken Lokalisierung der den Magnetismus tragenden Elektronen ein grundlegend verschiedenes Verhalten zu erwarten. Wesentlich hier ist die indirekte Kopplung der lokalisierten Momente an die des Substrats.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der kleinen deponierten Cluster wurde der zirkulare Röntgenschwächungs dichroismus genutzt. Diese Methode ermöglicht unter definierten Randbedingungen die Bestimmung der Spin- und Bahnmomente der Cluster. Gerade die Elementspezifität der Röntgenabsorption ermöglicht dieser Me-

thode die Untersuchung stark verdünnter Systeme wie auf Oberflächen deponierte kleine Cluster. Zur Messung der magnetischen Eigenschaften wurden die Cluster auf magnetischen Substraten deponiert, da die Momente der einzelnen Cluster für die Messung ausgerichtet sein müssen.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt strukturiert: In Kapitel 2 ist ein Überblick über den theoretischen Hintergrund und die bisherigen Experimente der magnetischen Eigenschaften von Chrom- und Gadoliniumclustern gegeben. Im folgenden Kapitel 3 wird die Röntgenabsorptionsspektroskopie sowie der zirkulare Röntgendifferenzismus erläutert. In Kapitel 4 und Kapitel 5 werden der experimentelle Aufbau, die experimentellen Grundlagen sowie die präparativen Messungen, die zur Charakterisierung der einzelnen Präparationsschritte durchgeführt wurden, erläutert. Die Ergebnisse der Chromcluster sind in den Kapiteln 6 bis 8 dargestellt. Hierbei werden in Kapitel 6 die Ergebnisse der auf Eisen deponierten Chromcluster in Bezug auf deren elektronische Struktur ausgeführt; in Kapitel 7 und 8 wird der Einfluss verschieden stark an die Chromcluster koppelnde Substrate und deren Auswirkung auf die magnetischen Eigenschaften diskutiert. Die magnetischen Eigenschaften der auf Eisen deponierten Gadoliniumcluster werden im Anschluss in Kapitel 9 dargestellt. Details der Auswertung sind in Anhang A zu finden.

## Kapitel 2

# Theoretischer Hintergrund und bisherige Experimente

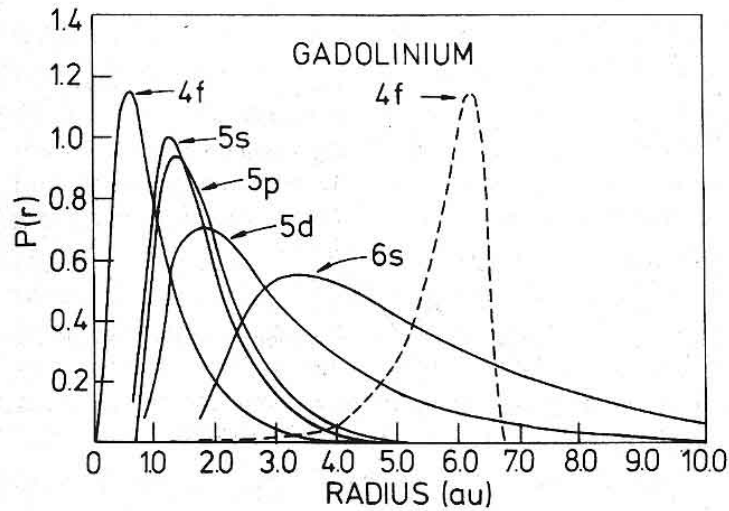
Das Verhalten des Magnetismus in reduzierten Dimensionen wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht. Aufgrund der Kleinheit der Systeme spielen Quanteneffekte dabei eine zentrale Rolle. Gerade im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften kleiner deponierter Übergangsmetallcluster kommt ihnen eine zentrale Bedeutung zu, was sie zu einem interessanten Modellsystem macht.

Im Folgenden werden zunächst die grundlegenden Prinzipien der magnetischen Kopplung der 3d-Übergangsmetalle sowie der 4f-Lanthanide erläutert. Anschließend wird auf die spektralen sowie magnetischen Eigenschaften von Chrom in reduzierten Dimensionen eingegangen. Zuletzt stehen die Eigenschaften von Gadolinium im Mittelpunkt.

### 2.1 Magnetismus der 3d-Übergangsmetalle und der 4f-Lanthanide

Das magnetische Moment freier Atome lässt sich im Allgemeinen durch drei Beiträge charakterisieren: Den Spin, welchen die Elektronen besitzen, den Bahndrehimpuls bezüglich ihrer Bewegung um den Kern sowie eine durch ein äußeres Magnetfeld induzierte Änderung des Bahndrehimpulses. Die ersten beiden Beiträge liefern die paramagnetischen Anteile zum magnetischen Moment, der Dritte den Diamagnetischen. Hierbei gilt, dass paramagnetische Momente nur bei nicht vollständig besetzten Schalen auftreten, da sonst die Bahn- als auch Spinmomente zu Null koppeln. Dia- als auch Paramagnetismus bilden ohne ein äußeres Feld keine makroskopische Magnetisierung aus.

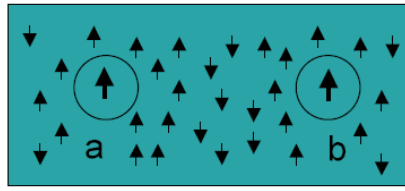
Daher stellt sich die Frage, durch welchen Prozess sich bei paramagnetischen Systemen eine magnetische Ordnung ergibt, so dass eine makroskopische Magnetisierung in 3d-Übergangsmetallen wie Eisen, Kobalt und Nickel entsteht. Solche ferromagnetischen Systeme besitzen ein spontanes magnetisches Moment, welches sich aus atomaren magnetischen Momenten (Bahn- und Spinmomente) zusammensetzt,



**Abbildung 2.1:** Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der äußeren Orbitale, welche die starke Lokalisierung der 4f Zustände zeigt. Die gestrichelte Kurve repräsentiert die 4f Ladung eines Nächst-Nachbar-Gadoliniumatoms. [53]

die in einem regelmäßigen Schema angeordnet sein müssen. Die Kopplung ihrer lokalen magnetischen Momente im Festkörper wird durch die Austauschwechselwirkung ermöglicht, die eine direkte Folge des Antisymmetrisierungsprinzips ist. Diese wirkt für ein herausgegriffenes Elektron wie eine zusätzliche effektive Wechselwirkung und bewirkt, dass Elektronen, welche in allen Quantenzahlen übereinstimmen, nicht am selben Ort sein können. Jeder Mechanismus, der gleichnamige Ladungen auf Distanz hält, führt zu einem Absenken der potentiellen Energie äquivalent zu einer effektiv anziehenden Wechselwirkung. Durch die erforderliche Parallelstellung der Spins in ferromagnetischen Materialien müssen Elektronen aufgrund des Pauli-Prinzips immer höhere Niveaus besetzen. Wenn die Abnahme der potentiellen Energie aufgrund der Austauschwechselwirkung diese Energiezunahme übertrifft, stellen sich die Elektronenspins parallel, und eine effektive Magnetisierung bildet sich aus. Ist dies nicht der Fall, so sind die Orientierungen der atomaren Momente statistisch verteilt, und der Festkörper ist unmagnetisch.

Der Ferromagnetismus der 3d-Übergangsmetalle wird hauptsächlich von den d-Elektronen getragen; s- und p-Elektronen tragen nur unwesentlich (<5%) zum Spinmoment bei. Der itinerante Magnetismus im Festkörper lässt sich durch das Modell von Stoner und Wohlfahrt beschreiben. Diesem zufolge führt die Austauschwechselwirkung zu einer veränderten Zustandsdichte der „spin-up“ (Majoritätsband) und „spin-down“ (Minoritätsband) Zustände des 3d-Valenzbands. Für ferromagnetische Systeme ist das Majoritätsband gegenüber dem Minoritätsband energetisch abgesenkt, was eine ungleiche Besetzung dieser Bänder zur Folge hat. Das resultierende Spinmoment kann aus der Differenz der Besetzungszahlen der Minoritäts- und Majoritätsbänder ( $N^\uparrow - N^\downarrow$ ) zu  $m_S = -2\frac{\mu_B}{\hbar} \langle S_z \rangle = \mu_B(N^\uparrow - N^\downarrow)$  bestimmt werden. Die Zahl der unbesetzten d-Zustände ist abhängig vom Element, und nimmt mit steigen-



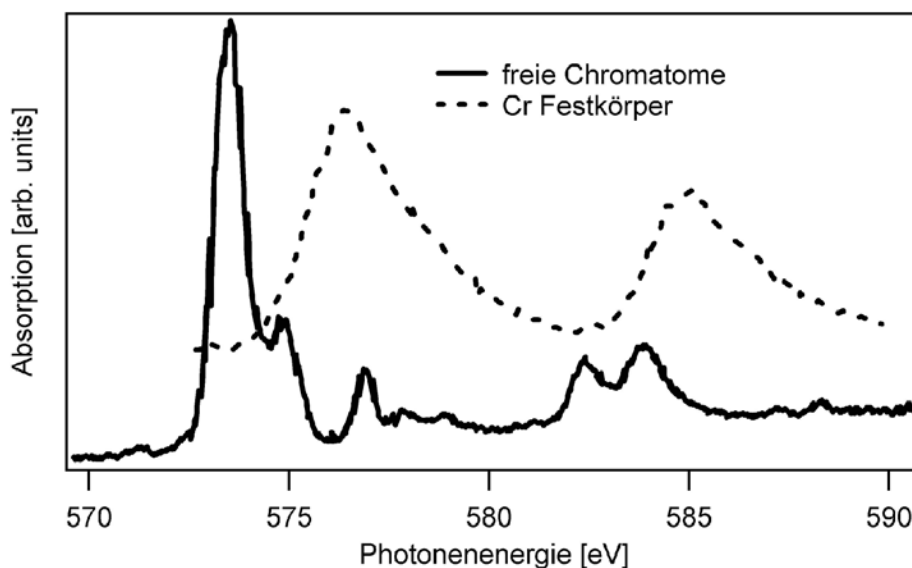
**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der indirekten Kopplung zweier lokalisierter Momente über die oszillatorische RKKY-Austauschkopplung.

der Kernladungszahl der 3d-Übergangsmetalle ab. Die magnetischen Bahnmomente, welche sich beim Atom aus der Anwendung der Hundschen Regeln ergeben, sind im Festkörper stark verringert und in der Regel eine Größenordnung kleiner als das Spinnmoment. Bei Schalen, welche weniger als halb gefüllt sind, koppelt das Bahnmoment antiparallel an das Spinnmoment; bei Schalen, welche mehr als halb gefüllt sind, koppelt das Bahnmoment parallel an das Spinnmoment.

Das Bahnmoment spielt eine zentrale Rolle im Verständnis der magnetokristallinen Anisotropie, welche die Ankopplung der Spinnmomente an das Kristallgitter beschreibt.

Der Magnetismus der 4f-Lanthanide unterscheidet sich grundsätzlich von dem der 3d-Übergangsmetalle. Er wird im Wesentlichen von den Elektronen der teilweise besetzten 4f-Orbitale getragen. Mit Ausnahme von Cerium sind diese - im Unterschied zu den delokalisierten Orbitalen der 3d-Übergangsmetalle - stark am Ort der Atome lokalisiert. Die Lokalisierung der f-Orbitale ergibt sich aus dem Zentrifugalterm im effektiven Potential der Schrödingergleichung, der, verglichen mit demjenigen anderer Orbitale, für 4f-Orbitale am ausgeprägtesten ist. Abbildung 2.1 zeigt die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der äußeren Orbitale eines freien Gadoliniumatoms. Die 4f-Orbitale sind stark am Atom lokalisiert und zeigen nahezu keinen Überlapp mit benachbarten 4f-Orbitalen. Demgegenüber ist das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der 5d- und 6s-Orbitale vergleichsweise weit vom Atomkern entfernt. Aufgrund der Abschirmung der 4f-Zustände durch die äußeren Valenzzustände behalten die Lanthanide im Festkörper den atomaren Charakter der 4f-Zustände. Daher sind die magnetischen Eigenschaften der 4f-Zustände im Festkörper denjenigen der freien Atome sehr ähnlich. Die äußeren 5d- und 6s-Elektronen delokalisieren im Festkörper in Blochzustände und bilden das Leitungselektronengas.

Aufgrund ihrer ausgeprägten Lokalisierung ist die Austauschwechselwirkung benachbarter 4f-Orbitale vernachlässigbar und daher nicht ausreichend, um die ferromagnetische Kopplung der 4f-Elektronen im Festkörper zu etablieren. Im Festkörper bilden die delokalisierten  $(5d6s)^7$  Elektronen das Leitungsband und können aufgrund ihrer Delokalisierung die Austauschwechselwirkung zwischen den lokalisierten f-Zuständen transportieren. Da die direkte 4f-4f Austauschkopplung vernachlässigbar ist, ist die Kopplung der lokalen magnetischen Momente indirekt. Dieser Kopplungsmechanismus wird als RKKY-Kopplung bezeichnet. Das Austauschintegral  $J \propto \cos(2k_F r)/r^3$  zeigt oszillierendes Verhalten. Aus diesem Grund ist die Richtung der



**Abbildung 2.3:** Chrom Absorptionsspektrum von freien Atomen von Arp et al. [9] und von Festkörper von Fink et al. [51].

Kopplung zwischen lokalisierten Momenten abhängig von ihrem Abstand und nimmt proportional zu  $r^{-3}$  ab. Abbildung 2.2 zeigt schematisch eine solche indirekte Kopplung der lokalen Momente a und b über delokalisierte Zustände sowie deren oszillatorisches Verhalten. Die Kopplung ist abhängig vom Vorzeichen des Austauschintegrals  $J$  und damit vom Abstand der lokalisierten Momente. Daher kann sie parallel oder antiparallel erfolgen, was bedeutet, dass für die 4f-Lanthanide Festkörper mit ferro- (Gd) als auch antiferromagnetischer (z.B. Dy) Ordnung existieren. Die RKKY-Kopplung der magnetischen Momente ist im Allgemeinen für die Kopplung lokalisierter Zustände gültig, deren direkte Austauschkopplung vernachlässigbar ist, also ebenso für magnetische Verunreinigungen in einem unmagnetischen Substrat.

## 2.2 Chrom

Im Folgenden werden die spektralen Eigenschaften der  $2p \rightarrow 3d$  Röntgenabsorptionsspektren von Chrom diskutiert. Anschließend werden die magnetischen Eigenschaften von Chrom in reduzierten Dimensionen erläutert und der aktuelle Stand der Forschung diskutiert.

### 2.2.1 Eigenschaften der $2p \rightarrow 3d$ Absorption

Röntgenabsorptionsmessungen an freien Chromatomen wurden von Arp et al. [9] durchgeführt. In Abbildung 2.3 ist das Absorptionsspektrum dieser Messungen gezeigt. Die Absorption wurde hierzu über die Gesamtausbeute der Ionen an der  $2p$ -Schwelle als Funktion der Photonenergie aufgezeichnet. Das Spektrum zeigt Anregungen vom Chrom Grundzustand  $\text{Cr} [\text{Ar}]3d^54s$  in  $\text{Cr}^* [\text{Ar}]2p^{-1}3d^54s^2$ ,  $\text{Cr}^* [\text{Ar}]2p^{-1}3d^64s$  und  $\text{Cr}^* [\text{Ar}]2p^{-1}3d^54s4d$  Konfigurationen. Das Spektrum lässt sich



aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung des  $2p$  Zustands in zwei Gruppen von Anregungen bei den Energien  $575\text{eV}$  und  $585\text{eV}$  einteilen, den  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Resonanzen. Die Form der Absorptionsspektren der freien Atome unterscheidet sich signifikant von derjenigen des Festkörpers (Fink et al. [51] in Figur 2.3) und derjenigen kleiner deponierter Cluster (Figur 6.1 auf Seite 98). Die Spektren des Festkörpers zeigen die zwei Maxima der spin-bahn-aufgespaltenen  $2p$ -Zustände. Die Feinstruktur der Spektren der freien Atome ist aufgrund der Kopplung im Festkörper nicht mehr vorhanden. Die Maxima sind gegenüber denen des atomaren Spektrums verbreitert und zu höheren Anregungsenergien verschoben. Die Veränderung der Linienform und Position wird in der Literatur im Wesentlichen auf drei Ursachen zurückgeführt. Erstens führen Fehlstellen des Kristallgitters zu unterschiedlichen Umgebungen, d.h. zu einer unterschiedlichen Koordination, der jeweiligen Chromatome. Unterschiedliche Umgebungen und Strukturen der Cluster führen zu einer Verbreiterung der Absorptionslinien [38, 48, 142]. Zweitens führt die phononische Ankopplung an das Kristallgitter zu einer Verbreiterung der Absorptionsmaxima [33, 38, 48, 142]. Dynamische Effekte wie Elektron-Rumpfloch Erzeugung können den phononischen Anteil der Linienverbreiterung erhöhen, falls das Atom im Endzustand eine im Vergleich zum Anfangszustand stärkere Kopplung an das Kristallgitter besitzt [33]. Drittens führt die Wechselwirkung der äußeren Orbitale mit Benachbarten zu einer Rehybridisierung der intraatomaren Orbitale  $3d \rightarrow (4s, 4p)$  und einer Hybridisierung mit benachbarten Orbitalen [48, 101, 141, 142].

### 2.2.2 Magnetische Eigenschaften von Chrom in reduzierten Dimensionen

Im Folgenden werden die magnetischen Eigenschaften von Chrom in reduzierten Dimensionen erläutert. Einerseits wird auf die Eigenschaften von Chrom-Übergangsmetall Grenzflächen eingegangen, andererseits auf die magnetischen Eigenschaften freier Chromcluster. Beide Aspekte dienen als Grundlage um im Anschluss die magnetischen Eigenschaften deponierter Chromcluster zu diskutieren.

Chrom Festkörper zeigen eine antiferromagnetische Kopplung, was bedeutet, dass eine magnetische Ordnung existiert, wobei das Gesamtmoment zu Null koppelt. Die lokalen Spinnmomente der einzelnen Atome sind hierbei bei  $0,6\mu_B$  pro Atom zu finden [4].

#### Magnetische Eigenschaften von Chrom an Grenzflächen

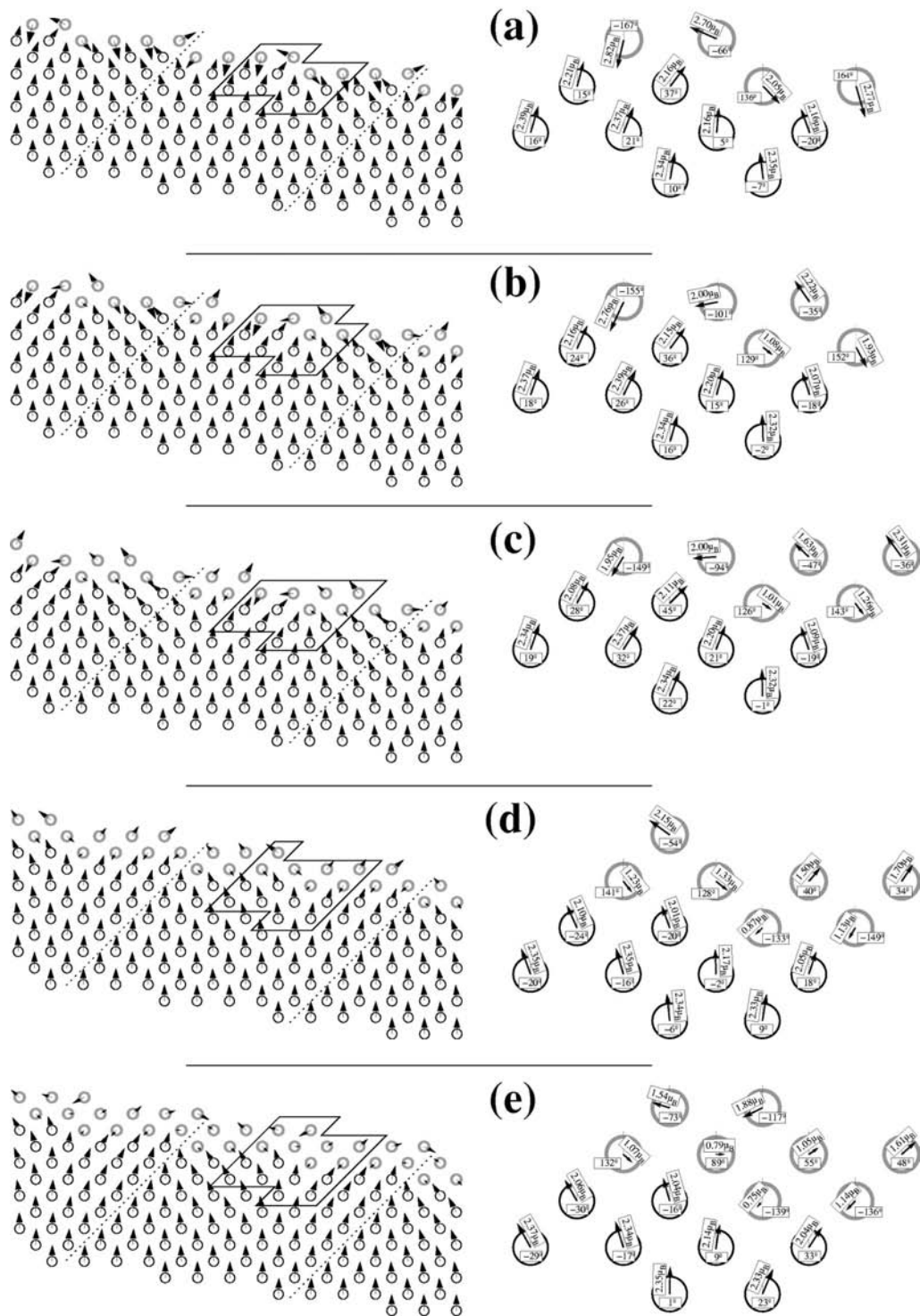
Die magnetischen Eigenschaften von Chrom an Grenzflächen hängen stark von deren Beschaffenheit ab. So zeigt der Kontakt von Chrom mit unterschiedlichen ferromagnetischen Elementen an der Chrom-Übergangsmetall Grenzfläche verschiedene Kopplungen der magnetischen Momente. Für Schichtsysteme ist die Dicke der einzelnen Schichten von großer Bedeutung, beispielsweise bilden Chrom-Eisen Tri- und Multilagenn so genannte Spindichtewellen aus [15, 52]. Da es für die Kopplung von Chrom an Grenzflächen - abhängig vom gewählten System - eine Vielzahl an

Möglichkeiten gibt, werden im Folgenden ausschließlich Chrom-Eisen und Chrom-Nickel Grenzflächen und Schichtsysteme betrachtet, da diese für die in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnisse relevant sind.

Im Allgemeinen koppeln die magnetischen Momente von Chromatomen antiferromagnetisch an diejenigen von Eisen. Dieses Verhalten kann qualitativ aus der Hybridisierung der Eisen und Chrom 3d-Orbitale verstanden werden. Für Chrom und die restlichen frühen 3d-Übergangsmetalle sind die d-Orbitale  $\epsilon_d(Cr)$  energetisch nahe der Fermienergie  $\epsilon_F$ . Da für Eisen gerade die d-Minoritätszustände („spin-down“) und nicht die Majoritätszustände („spin-up“) nahe der Fermienergie zu finden sind ( $|\epsilon_F - \epsilon_d^0(Cr)| \simeq |\epsilon_F - \epsilon_{d\downarrow}(Fe)| \ll |\epsilon_F - \epsilon_{d\uparrow}(Fe)|$ ), ist die Hybridisierung der „spin-down“ Zustände von Chrom mit denen von Eisen stärker als die Hybridisierung der „spin-up“ Zustände von Chrom mit denen von Eisen. Daher werden für Chrom die spin-down Zustände bevorzugt besetzt, was eine antiferromagnetische Kopplung zu den Momenten des Eisens zur Folge hat [4]. Aufgrund der spin-abhängigen Hybridisierung der Chromatome ist eine Erhöhung der lokalen Momente zu erwarten. Diese konnte wie nachfolgend beschrieben experimentell nachgewiesen werden [59].

Die Kopplung der magnetischen Momente einer Monolage Chrom deponiert auf einer Fe(100) Einkristalloberfläche an die des Eisens wurde experimentell und theoretisch intensiv untersucht ([63,132] und darin zu findende Referenzen). Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eine Bandbreite an möglichen magnetischen Strukturen, wobei die Frage der magnetischen Kopplung der Momente einer Atomlage Chrom auf einem Fe(100) Substrat nicht abschließend geklärt ist. Generell zeigt sich zunächst eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den effektiven Chrom- und Eisenmomenten. Für die Chrommomente der Monolage sind im Prinzip verschiedene magnetische Phasen möglich. Rechnungen dieser Systeme ergeben jedoch kein einheitliches Bild. Pizzagalli et al. [132] konnten zeigen, dass eine p(2×2) AF Phase energetisch am günstigsten liegt. Allerdings ist der Energieunterschied zur c(2×2) AF Phase sehr klein. Einzelne Chromatome und sehr kleine Cluster liegen in der (1×1) AF Phase vor, daher wird in diesen Rechnungen ein Phasenübergang bei steigender Clustergröße theoretisch vorhergesagt. Im Unterschied zu Pizzagalli et al. finden Handschuh et al. [63] die antiferromagnetisch gekoppelte p(1×1) Phase als energetisch günstigste Lösung für die Kopplung der Momente der Chrom Monolage an die des Eisens. Allerdings ist der Energieunterschied zu der ferrimagnetischen c(2×2) Phase klein, so dass bei Raumtemperatur beide Phasen besetzt werden können. In diesen Rechnungen wird allerdings die p(2×2) Phase nicht berücksichtigt, die bei den Rechnungen von Pizzagalli et al. energetisch am günstigsten war.

Ferrimagnetisch gekoppelte Chromschichten spiegeln die Besonderheit der Kopplung eines antiferromagnetischen Elements mit der eines ferromagnetischen wieder. Chrom bevorzugt eine antiferromagnetische Kopplung mit seinen nächsten Cr-Nachbarn sowie eine antiferromagnetische Kopplung mit dem Eisensubstrat. Dies ist aber offensichtlich nicht für alle Chromatome möglich; der Ausweg ist eine ferrimagnetische Kopplung. An diesem Beispiel wird das Konzept der magnetischen Frustration deutlich. Man spricht von einem frustrierten System, falls lokale Momente nicht mehr der idealen, d.h. in diesem Fall der antiferromagnetischen Kopplung an sämtliche



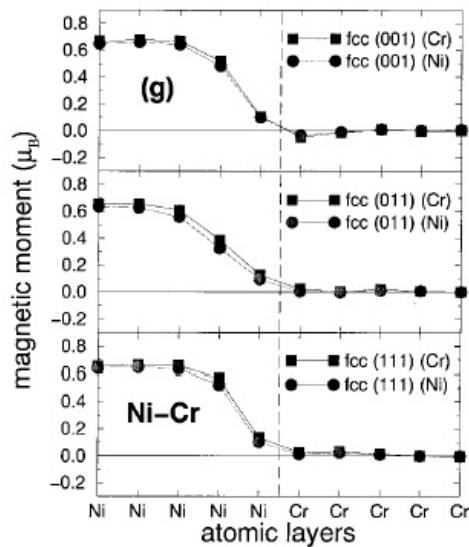
**Abbildung 2.4:** Ergebnisse der Rechnungen nichtkollinear Cr Momente deponiert auf einer gestuften Fe(001) Oberfläche von Robles et al. [140]. Der Übergang von einer Cr Bedeckung einer Monolage (a) hin einer Bedeckung von zwei Monolagen (e) ist gezeigt.

Nachbarn nachkommen können. Diese Rechnungen wurden unter der Einschränkung kollinearere Momente durchgeführt. Wie nachfolgend diskutiert, sind aber aufgrund des Wechselspiels zwischen antiferromagnetischer Kopplung und Frustration nicht-kollineare Anordnungen der lokalen Momente nahe liegend, da auf diese Weise die Frustration relaxiert werden kann.

Robles et al. [140] führten Modellrechnungen kollinearere sowie nichtkollinearere Anordnungen der Momente von Chromschichten deponiert auf einer gestuften Fe(001) Oberfläche durch. Aus dem Vergleich der Ergebnisse können Unterschiede der nicht-kollineareren im Vergleich zu den kollineareren Rechnungen ermittelt werden. Das Aufheben der Randbedingung kollinearere Momente ergibt eine energetisch günstigere (stabilerere) Konfiguration; in diesem Fall liegt der Energieunterschied zwischen der kollineareren und nichtkollineareren Konfiguration bei 122meV, d.h. die Relaxation der Frustration führt zu stabileren magnetischen Konfigurationen. Die Ergebnisse der nichtkollineareren Rechnungen sind in Abbildung 2.4(a) abgebildet. Im Unterschied zu Multilagensystemen dominiert bei einer Monolage Chrom auf einer gestuften Fe(001) Oberfläche die Cr-Fe Wechselwirkung, anstatt der Cr-Cr und Fe-Fe Wechselwirkung, bezüglich der Orientierung der Momente. Im Vergleich zu der kollineareren Rechnung sind die Momente relaxiert, d.h. die Frustration wurde verringert. Abbildung 2.4(b)-(e) zeigt die Entwicklung der Nichtkollinearität sowie die der lokalen Momente in Abhängigkeit der Menge an aufgebrachtem Chrom. Ausgehend von Abbildung 2.4(a) wird die Cr Schichtdicke von einer auf zwei Monolagen (e) sukzessive erhöht. Eine Änderung der Koordination der Chromatome geht mit einer Änderung der Orientierung der lokalen Momente einher. Die Chromatome an der Grenzfläche verlieren schrittweise ihre Oberflächeneigenschaften und nähern sich den Grenzflächeneigenschaften an. D.h. die lokalen magnetischen Momente der Grenzflächenatome verringern sich und nähern sich den Werten des Festkörpers an. Infolgedessen verringert sich der Einfluss der Cr-Fe Wechselwirkung aufgrund der reduzierten Momente und die Cr-Cr und Fe-Fe Wechselwirkung wird mit zunehmender Cr Schichtdicke ausgeprägter. Trotz der Annäherung an festkörperähnliche Eigenschaften zeigen die Momente der Eisen Grenzflächenatome starke Abweichungen von einer kollineareren Konfiguration. Diese Abweichung hat seine Ursache in der Fernwirkung der Austauschkopplung des Eisens mit dem Chrom. In allen Fällen sind die mittleren Momente der nichtkollineareren Rechnungen niedriger als die der Kollineareren, wobei die lokalen Momente der einzelnen Atome in der nichtkollineareren Rechnung, gerade der frustrierten Atome, höher sind.

Für Chrom-Nickel Systeme ändert sich die Situation grundlegend. Mit Hilfe der Untersuchung von Ni-Cr Legierungen lässt sich empirisch ein Einblick in die Eigenschaften der magnetischen Ni-Cr Kopplung gewinnen. Hierbei zeigt sich ein unerwartetes Verhalten. Fügt man reinem Nickel Chrom hinzu, so nimmt mit steigender Konzentration des Chroms in der Legierung die Gesamtmagnetisierung, d.h. die Summe aus Nickel- und Chrommagnetisierung, ab. Ab einem Chromanteil von 12% ist die Probe unmagnetisch [17,160,173], d.h. beide, die Chrom sowie die Nickelmomente verschwinden in diesen Systemen.

Betrachtet man, im Unterschied zu Legierungen, die magnetischen Eigenschaften



**Abbildung 2.5:** Auf die einzelnen Lagen projizierte magnetische Spinmomente von Ni-Cr Grenzflächen. In Klammern sind die Orientierung der Grenzfläche sowie die Gitterkonstante angezeigt. [115]

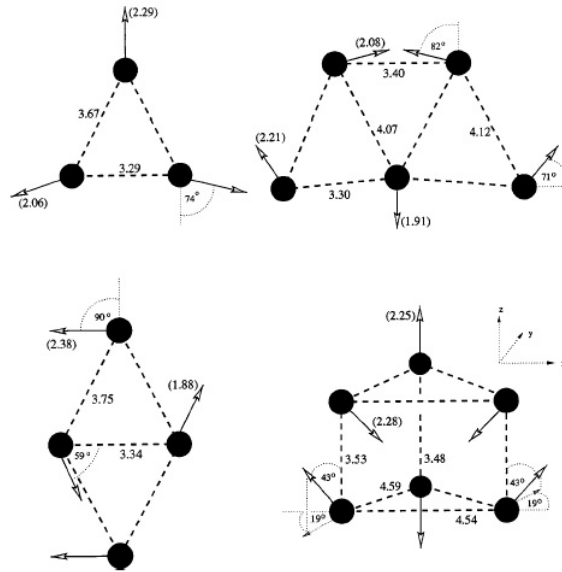
einer Nickel-Chrom Grenzfläche, so ergibt sich ein weiterer interessanter Befund. Die nachfolgend präsentierten Resultate sind Ergebnisse von Dichte Funktional Theorie (DFT) Rechnungen von Niklasson et al. [115], welche die magnetischen Eigenschaften von Chrom-Nickel Grenzflächen berechnet haben. Abbildung 2.5 zeigt die magnetischen Profile der Nickel-Chrom Grenzflächen für die (001), (011) und (111) Orientierungen. In den Rechnungen wurden ausschließlich Spinmomente berücksichtigt. Der wesentliche Parameter, welcher den Unterschied der Orientierungen markiert, ist der Nächst-Nachbar-Abstand. Relaxationseffekte wurden vernachlässigt, aber dafür wurden die Rechnungen an der Grenzfläche die Übernahme der Gitterkonstanten des Nickels für das Chrom sowie vice versa durchgeführt. Da diese Ergebnisse jedoch nahezu gleich sind, spielt Relaxation für die Spinstrukturen an dieser Grenzfläche keine bedeutsame Rolle. Zunächst sieht man für Nickel- und Chromschichten, welche von der Grenzfläche entfernt sind, festkörperähnliche Spinmomente. Die Nickelmomente verringern sich, je näher die jeweilige Schicht an der Grenzfläche zu finden ist, die Chrommomente sind im Prinzip Null. Allerdings fällt auf, dass die Chromschicht an der Grenzfläche ein sehr kleines, aber dennoch nicht verschwindendes magnetisches Moment aufweist. Dieses unterscheidet sich für die (001) Orientierung im Vorzeichen von denen der (111) und (011) Orientierungen gegenüber dem des Nickels. Für die (001) Richtung liegt eine antiparallele Kopplung der Chrommomente an die Nickelmomente vor. Somit ist die Kopplung zwischen Chrom und Nickel sensitiv für ihren Nächst-Nachbar-Abstand.

### Magnetische Eigenschaften freier Chromcluster

Chrom, im Festkörper antiferromagnetisch koppelnd, ist ein interessantes Modellsystem, da trotz verschwindenden magnetischen Momenten eine magnetische Ordnung

vorhanden ist. Aufgrund der vorhandenen Momente der einzelnen Atome ist für kleine Cluster ein von Null verschiedenes magnetisches Moment zu erwarten, da die Momente gerade für die kleinen Cluster nicht zu Null koppeln können. Vor diesem Hintergrund ist deren Bestimmung von großem Interesse. Bloomfield et al. [35] haben Stern-Gerlach Ablenkungsexperimente durchgeführt, um die magnetischen Momente der Chromcluster zu bestimmen. In diesen Versuchen wird ein Clusterstrahl in einem inhomogenen Magnetfeld abgelenkt. Für kleine Cluster ist das magnetische Moment bei Temperaturen  $>0\text{K}$  nicht länger an die Struktur der Cluster gekoppelt, sondern kann gegen diese fluktuieren, falls die thermische Energie größer als die Anisotropieenergie ist (Superparamagnetismus). Bei angelegtem äußerem Feld verhält sich das Gesamtmoment paramagnetisch, d.h. es wird ein effektives Gesamtmoment der Cluster gemessen, welches aus der Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Langevin Funktion bestimmt werden kann. Bei Kenntnis der Temperatur sowie der Ablenkung im inhomogenen Magnetfeld kann daher auf die jeweiligen Momente rückgeschlossen werden. Das Experiment von Bloomfield et al. [35] liefert eine obere Grenze für die magnetischen Momente, da die Methode nicht sensitiv genug ist, die tatsächlichen Momente zu bestimmen. Diese obere Grenze für die magnetischen Momente der Cluster ist für den  $\text{Cr}_9$  Cluster bei  $0.77\mu_B$  pro Clusteratom und fällt bis zum  $\text{Cr}_{31}$  Cluster auf  $0.42\mu_B$  pro Clusteratom ab. Der  $\text{Cr}_{15}$  Cluster besitzt hierbei ein magnetisches Moment, welches pro Atom kleiner als  $0.6\mu_B$  ist. Da Rechnungen kleinere magnetische Momente vorhersagen als sie zunächst experimentell nachgewiesen werden konnten (siehe unten), verbesserten Bloomfield et al. ihr Experiment. Dabei erhielten sie folgende Ergebnisse: Sie finden Momente im Bereich von  $0.3\mu_B$  bis  $1.9\mu_B$  pro Atom für Cluster im Größenbereich von 8 bis 80 Atomen.  $\text{Cr}_8$  besitzt ein Moment von  $0.5\mu_B$  pro Atom und für  $\text{Cr}_{13}$  existieren zwei Isomere mit Momenten von  $0.4\mu_B$  und  $1.3\mu_B$  pro Atom [137].

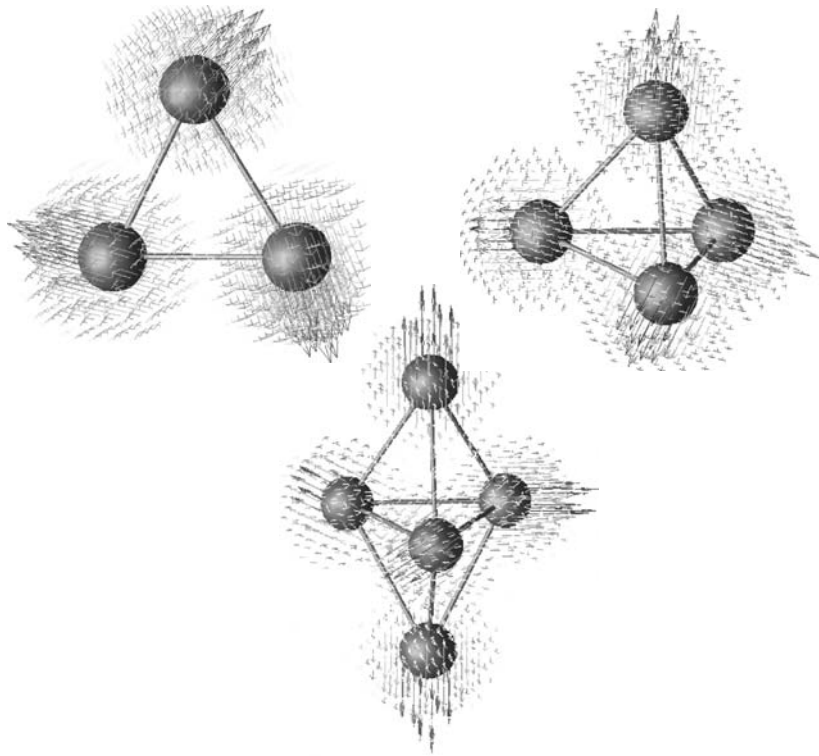
Die Rechnungen der magnetischen Momente kleiner freier Chromcluster lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Zunächst wurden Codes entwickelt, welche ausschließlich eine kollineare Kopplung der magnetischen Momente der einzelnen Atome im Cluster zulassen [26, 92, 128, 137, 144]. Ergebnisse dieser Rechnungen unterscheiden sich in den absoluten Werten ihrer Ergebnisse stark und übersteigen in Tendenz die experimentell gefundenen Werte. Aber dennoch finden sich Gemeinsamkeiten. Sämtliche Rechnungen bestätigen den antiferromagnetischen Charakter der Cr-Cr Wechselwirkung innerhalb der Cluster, d.h. die Dominanz der antiferromagnetischen Nächst-Nachbar-Wechselwirkung. Eine starke Abhängigkeit der magnetischen Momente der einzelnen Atome von deren Position innerhalb des Clusters, und damit auch des Gesamtmoments, wird berichtet. D.h. eine kleine Änderung des Nächst-Nachbar-Abstandes hat eine Änderung der magnetischen Eigenschaften zur Folge. Daher ist der Einfluss der Struktur der Cluster auf die magnetischen Gesamtmomente erheblich. Für viele Größen der Chromcluster existieren strukturelle, und daher auch magnetische, Isomere, welche sich für dieselbe Clustergröße in ihren magnetischen Momenten deutlich unterscheiden können. Ein wesentlicher Aspekt dieser Rechnungen ist das Konzept der magnetischen Frustration. Aufgrund der geometrischen Struktur der Cluster ist es nicht für jedes Chromatom innerhalb des Clusters



**Abbildung 2.6:** Geometrische und magnetische Strukturen der energetisch günstigsten Konfigurationen der  $\text{Cr}_N$  ( $N=3,4,5,6$ ) Cluster. Die lokalen Momente und deren Stärke sind durch die Pfeile markiert. Die Abstände der einzelnen Atome sind eingezeichnet. [78]

möglich, antiferromagnetisch mit seinen nächsten Nachbarn gekoppelt zu sein. Da Chrom dennoch eine antiferromagnetische Kopplung bevorzugt ist magnetische Frustration die Folge. Da in nichtkollinearen Rechnungen die Relaxation der Frustration energetisch günstigere magnetische Konfigurationen liefert [140], werden von diesen Ergebnisse erwartet, die die freien Cluster besser beschreiben. Insbesondere werden durch nichtkollineare Spins kleinere mittlere magnetische Momente erwartet.

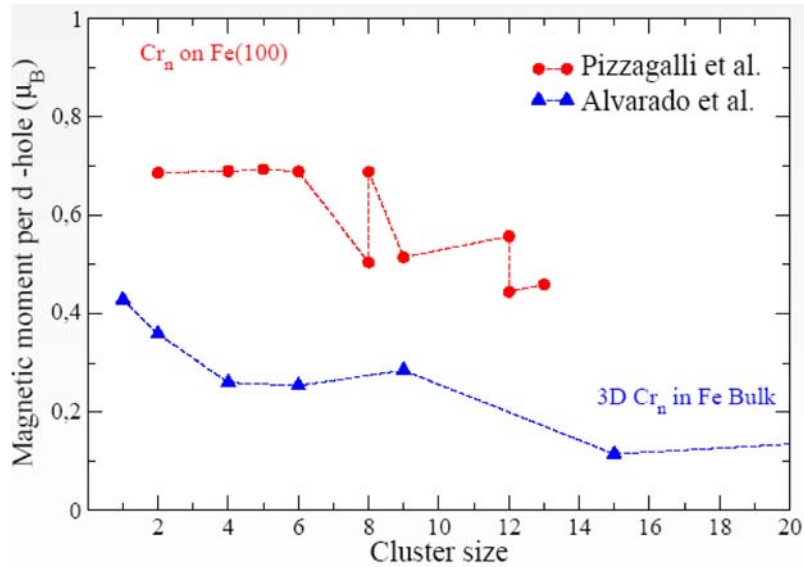
Die Rechnungen von Chen et al. [25] beschreiben einen wichtigen Aspekt der kollinearen Rechnungen: Chrom Dimere  $\text{Cr}_2$  spielen eine wesentliche Rolle in der Bestimmung der geometrischen Struktur der Cluster. Diese ist, wie bereits erläutert, für die magnetischen Eigenschaften von großer Bedeutung da eine kleine Änderung dieser große Auswirkungen auf deren magnetische Eigenschaften hat.  $\text{Cr}_2$  zeigt geschlossene Schalen, da aufgrund der halb gefüllten 3d-Orbitale die bindenden Zustände dieser vollständig gefüllt sind. Das führt zu vergleichsweise kurzen Bindungslängen der Dimere, welche die 4s-4s Wechselwirkung aufgrund des Pauli-Prinzips in eine leicht repulsive Anordnung zwingen. Solch eine elektronische Struktur ist sehr stabil und führt für Cluster mit  $N>2$  zur sogenannten Dimerisierung. D.h. der Trimer besteht aus einem stark gebundenen Dimer mit einem schwach gebundenen Atom, der  $\text{Cr}_4$  Cluster aus zwei schwach, jedoch in sich stark gebundenen Dimeren etc. Für die magnetischen Eigenschaften bedeutet dies aufgrund der quasi-atomaren Zustände der Dimere ein verschwindendes magnetisches Moment für die Dimerstrukturen innerhalb der Cluster und ein vergleichsweise großes Moment der Adatome. Direkte Konsequenz hieraus ist eine gerade-ungerade Oszillation der magnetischen Momente mit der Clustergröße.



**Abbildung 2.7:** Dreidimensionale Abbildung der  $\text{Cr}_N$  ( $N=3,4,5$ ) Cluster. Pfeile stehen für die Richtung und die Stärke der lokalen magnetischen Momente. [66]

Um die magnetischen Eigenschaften von antiferromagnetisch koppelnden Cluster besser beschreiben zu können, wurden und werden nichtkollineare Momente in die Hartree-Fock und DFT Rechnungen eingebaut [55, 66, 71, 78, 123]. Nichtkollineare Momente sind für diese Systeme nahe liegend, da in kleinen freien Clustern aufgrund deren Struktur nicht alle Atome mit ihren nächsten Nachbarn antiferromagnetisch koppeln können (Frustration), dies aber gerade bei Chromclustern von den atomaren Momenten bevorzugt wird. Dieses Wechselspiel zwischen antiferromagnetischer Kopplung und Frustration ist der entscheidende Parameter in der Beschreibung der magnetischen Eigenschaften, die zu der nichtkollinearen Anordnung der Momente führt. Generell finden sich daher in den Ergebnissen dieser Rechnungen kleinere Gesamtmomente der Cluster als in den kollinearen Rechnungen, welche die experimentellen Befunde besser beschreiben. Es zeigt sich, dass die Nichtkollinearität der Momente mit steigender Clustergröße abnimmt, und sich den Eigenschaften des Festkörpers annähert [78]. Allerdings liefern die bisherigen unterschiedlichen Rechnungen gerade für die kleinen Cluster noch nicht dieselben Resultate für die Winkel der magnetischen Einzelmomente und daher auch der Gesamtmomente der Cluster (siehe Abbildungen 2.6 und 2.7). Die Dimerisierung, welche sich in den kollinearen Rechnungen der elektronischen Eigenschaften der Cluster wiederfindet (siehe [25] und darin zu findende Referenzen), ist in den Ergebnissen der nichtkollinearen Rechnungen nicht länger zu finden. Eine besondere Situation ergibt sich allerdings für den  $\text{Cr}_4$





**Abbildung 2.8:** Magnetische Momente der Cluster pro Atom. Werte wurden aus Pizzagalli et al. [132] und Alvarado et al. [4] extrahiert.

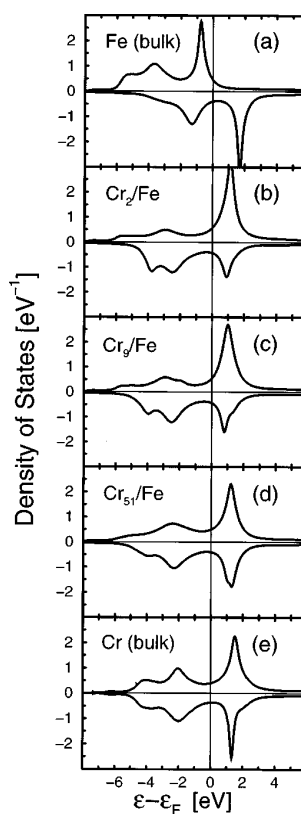
Cluster. Hier findet sich in den Ergebnissen zweier unterschiedlicher Rechnungen mit nichtkollinearen magnetischen Momenten [66, 78] eine kollineare magnetische Kopplung als energetisch günstigste magnetische Konfiguration. Ursache hierfür ist eine doppelte Dimerstruktur der vier Chromatome [78], die bereits bei den Rechnungen der kollinearen Momente gefunden wurde.

Generell konnte gezeigt werden, dass Cluster der 3d-Übergangsmetalle mit einer nahezu halb gefüllten d-Schale antiferromagnetisch-ähnliche nichtkollineare Spinstrukturen, die aus dem Wechselspiel aus antiferromagnetischer Kopplung und Frustration der einzelnen Momente resultieren, ausbilden.

### Eigenschaften deponierter Chromcluster

In der vorliegenden Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften von Chromclustern deponiert auf Nickel- und Eisensubstraten gemessen. Daher beschränkt sich die folgende Diskussion auf die magnetischen Eigenschaften von  $\text{Cr}_N/\text{Ni}$  und  $\text{Cr}_N/\text{Fe}$  Systemen.

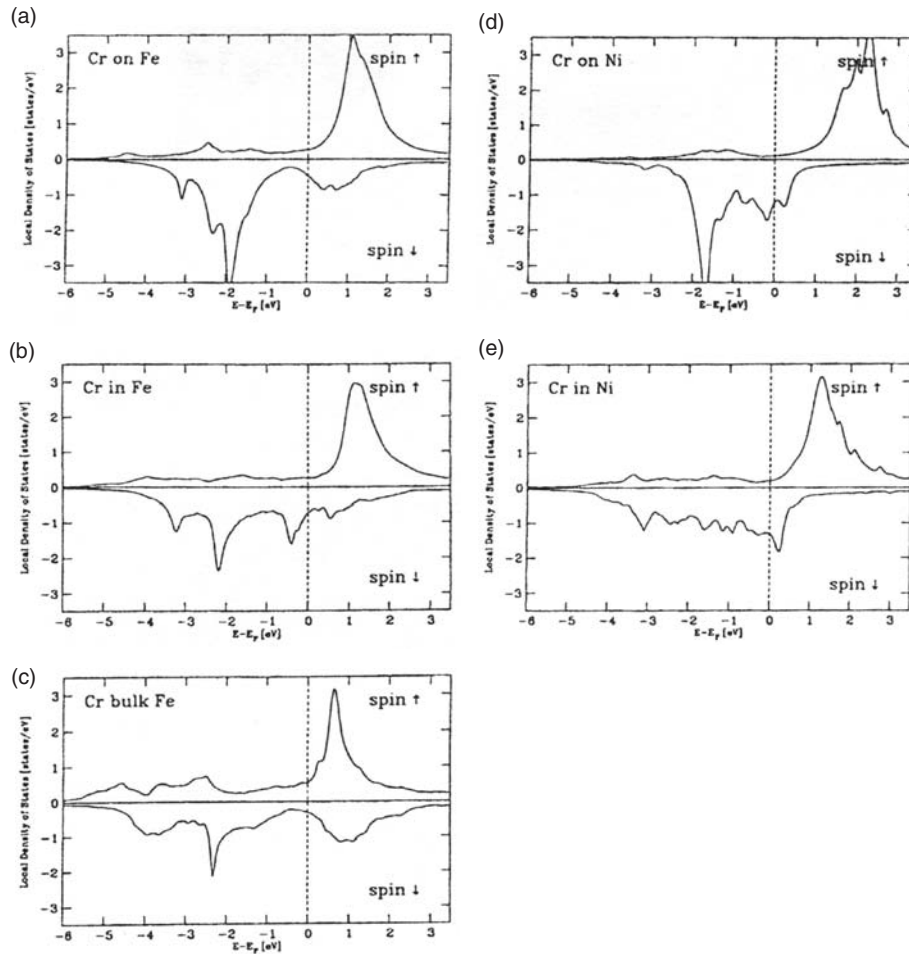
Rechnungen, welche eine kollineare Kopplung der lokalen Momente zulassen, wurden für dreidimensionale Chromcluster  $N \leq 51$  in einem Fe(100) Festkörper von Alvarado et al. [4] (Hartree-Fock Rechnungen) und von auf einer Fe(001) Oberfläche deponierten zweidimensionalen Clustern  $N \leq 25$  von Pizzagalli et al. [132, 133] durchgeführt. Zunächst werden die Ergebnisse von Alvarado et al. vorgestellt. In Abbildung 2.8 sind die aus den Rechnungen resultierenden magnetischen Momente pro Atom zusammen mit den Ergebnissen von Pizzagalli et al. (siehe nachfolgend), gegen die Clustergröße gezeichnet. Zur Bestimmung der Werte in der Abbildung wurden die Mittelwerte der Momente der einzelnen Atome der Cluster gebildet. Man sieht eine starke Abnahme des mittleren magnetischen Moments mit ansteigender Cluster-



**Abbildung 2.9:** DOS der dreidimensionalen Chromcluster eingebettet in einem Fe(100) Substrat.

[4]

größe. Die mittleren magnetischen Momente verringern sich etwa um einen Faktor vier vom Atom bis zu  $\text{Cr}_{51}$ . Für den Chrom Monomer ist das Moment gegenüber dem Festkörperwert von  $0.6\mu_B$  [182] signifikant erhöht und nahe dem Festkörperwert des Eisens ( $2.2\mu_B$ ) zu finden. Die Chrommomente koppeln hierbei wie erwartet antiferromagnetisch an die Momente der umliegenden Eisenatome. Die magnetischen Momente der kleinen Chromcluster sind aufgrund der großen Austauschwechselwirkung des Eisens und einer großen Anzahl Nächst-Nachbar-Eisenatome stark erhöht, im Gegenzug sind die Momente der umliegenden Eisenatome reduziert. Ab einer Clustergröße von neun Atomen pro Cluster ist eine antiferromagnetische Kopplung innerhalb des Clusters zu finden, bei gleichzeitiger antiferromagnetischer Kopplung des effektiven Moments der Cluster an das des Eisens. Die lokalen Momente der Chromatome nehmen mit abnehmender Koordination mit umliegenden Eisenatomen ab. Der Trend zu abnehmenden magnetischen Momenten mit steigender Clustergröße (siehe Abbildung 2.8) ist eng mit Frustration verknüpft. Antiferromagnetische Kopplung an das Eisensubstrat bei gleichzeitiger antiferromagnetischer Kopplung innerhalb des Clusters ist nicht möglich; magnetische Frustration ist die Folge. Bei Rechnungen, die ausschließlich kollineare magnetische Momente zulassen, sind die Momente der Atome hoher Frustration gegenüber weniger frustrierten Atomen reduziert. Daher lässt sich mit steigender Clustergröße eine Abnahme der mittleren magnetischen Momente beobachten. Aufgrund der vorhandenen magnetischen Frustration ist eine nichtkollineare Struktur der magnetischen Momente innerhalb der Cluster



**Abbildung 2.10:** Spinaufgelöste Zustandsdichten des Valenzbands von auf einem Eisen- (a)-(c) und einem Nickelsubstrat (d)-(e) aufgetragenen Chromatomen. Die jeweiligen Graphen unterscheiden sich in der Position der Chromatome: (a) und (d) sind auf der Oberfläche adsorbiert, (b) und (e) in die Oberfläche integriert, (c) im Festkörper. [116]

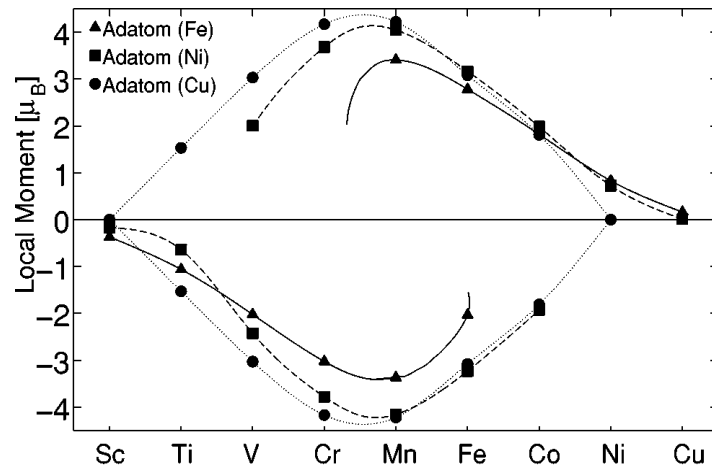
zu erwarten. Abbildung 2.9 zeigt die spinaufgelöste Zustandsdichte für verschiedene Clustergrößen sowie für Eisen- (ferromagnetischer Austausch) und Chrom- (antiferromagnetischer Austausch) Festkörper. Hier lässt sich einen Übergang von Chrom-ähnlichen spinaufgelösten Valenzstrukturen für große Cluster hin zu Eisen-ähnlichen Strukturen für den Dimer erkennen. Die antiferromagnetische Kopplung ist direkt aus den Abbildungen ersichtlich. Die Zustände bei +1.1eV sind an den jeweiligen Clustern lokalisiert, da beim Eisen-Festkörper kein vergleichbarer Beitrag zur Zustandsdichte vorhanden ist.

Abbildung 2.8 zeigt, neben den Ergebnissen von Alvarado et al., die Ergebnisse der kollinearen Rechnungen von Pizzagalli et al. Die mittleren als auch die lokalen magnetischen Momente dieser Rechnungen sind vergleichsweise groß. Eine antiferromagnetische Kopplung innerhalb der Cluster wird ab einer Größe von acht Atomen

pro Cluster beobachtet. Dieser Übergang ist mit einem Phasenübergang von einer  $p(1 \times 1)$  Struktur zu einer  $p(2 \times 2)$  Struktur, der für eine Bedeckung mit einer Monolage gefunden wurde, verbunden. In diesen Rechnungen ist das Zusammenspiel von antiferromagnetischer Kopplung und Frustration ein wichtiger Parameter, so dass diese Rechnungen ebenso eine nichtkollineare magnetische Kopplung nahe legen.

Gerade im Hinblick auf nichtkollineare Strukturen der lokalen Momente konnte der vergleichsweise große Einfluss der Geometrie der Chromcluster auf deren magnetische Eigenschaften experimentell mit Spin-polarisierten STM Messungen an auf einer unmagnetischen Au(111) Oberfläche deponierten Chrom Trimeren gezeigt werden [73]. Es gibt einige Rechnungen zu diesen Messungen [81,163,176,177,191], welche die experimentellen Befunde reproduzieren. Kompakte Trimere bilden im Allgemeinen ein frustriertes, antiferromagnetisch gekoppeltes System aus, welches ein interessantes magnetisches Verhalten zeigt. Es konnte gezeigt werden, dass ein Chromtrimer in drei unterschiedlichen Geometrien grundlegend verschiedenes magnetisches Verhalten aufweist. Der Trimer wurde in einer linearen Kette, einem symmetrischen und gleichschenkligen Dreieck angeordnet. Nur in der gleichschenkligen Geometrie wird ein von Null verschiedenes magnetisches Moment gefunden. Dieses hat seine Ursache einerseits in einer nichtkollinearen Kopplung der magnetischen Momente in der symmetrischen Anordnung. Andererseits bildet sich in der gleichschenkligen Anordnung ein magnetischer Dimer mit einem magnetischen Adatom aus, wobei der Dimer ein verschwindendes Moment aufweist. D.h. eine leichte Entkoppelung eines Atoms führt zu einer Dimerstruktur mit Adatom, deren magnetische Eigenschaften sich grundlegend von denjenigen der restlichen Anordnungen unterscheiden. Ebenso wird an diesem Beispiel der Einfluss der Cluster-Substrat Wechselwirkung auf die magnetischen Eigenschaften deutlich. Die Hybridisierung der Clusterorbitale mit denen des Substrats bestimmen die möglichen Geometrien des Clusters. Da die magnetischen Eigenschaften des Clusters stark von dessen Geometrie abhängen, besitzt die Cluster-Substrat Wechselwirkung einen großen Einfluss auf die beobachteten magnetischen Eigenschaften des deponierten Clusters.

Nonas et al. [116,117] haben DFT Rechnungen an auf (001) Eisen und (001) Nickelsubstraten deponierten Chromatomen durchgeführt. Hierbei wurde insbesondere der Einfluss der Umgebung des Atoms untersucht, indem die spinaufgelöste Valenzbandstruktur des Atoms als Adatom (1 nächster Nachbar), in die Oberfläche (4 nächste Nachbarn) sowie im Festkörper (8 nächste Nachbarn) integriert berechnet wurde. Der hierbei relevante Parameter ist die Koordination der Atome, die sich für die unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien ändert. Abbildung 2.10(a) bis (c) zeigt die Struktur des Chromvalenzbands für die verschiedenen Adsorptionsplätze auf einem Eisensubstrat, und 2.10(d)-(e) auf einem Nickelsubstrat. Mit abnehmender Hybridisierung der Atome mit der Umgebung ändert sich die Valenzstruktur. Infolgedessen findet eine Umverteilung von Ladungen zwischen Minoritäts- und Majoritätsband statt, so dass sich die lokalen Momente für die Adatome erhöhen. Für die Adsorption auf Nickel ändert sich aufgrund der geringeren Ausdehnung der Nickel 3d-Orbitale die Hybridisierung mit den Chrom 3d-Orbitalen, so dass Chromatome auf Nickel schwächer gekoppelt sind als auf Eisen. Damit einher geht eine Umvertei-



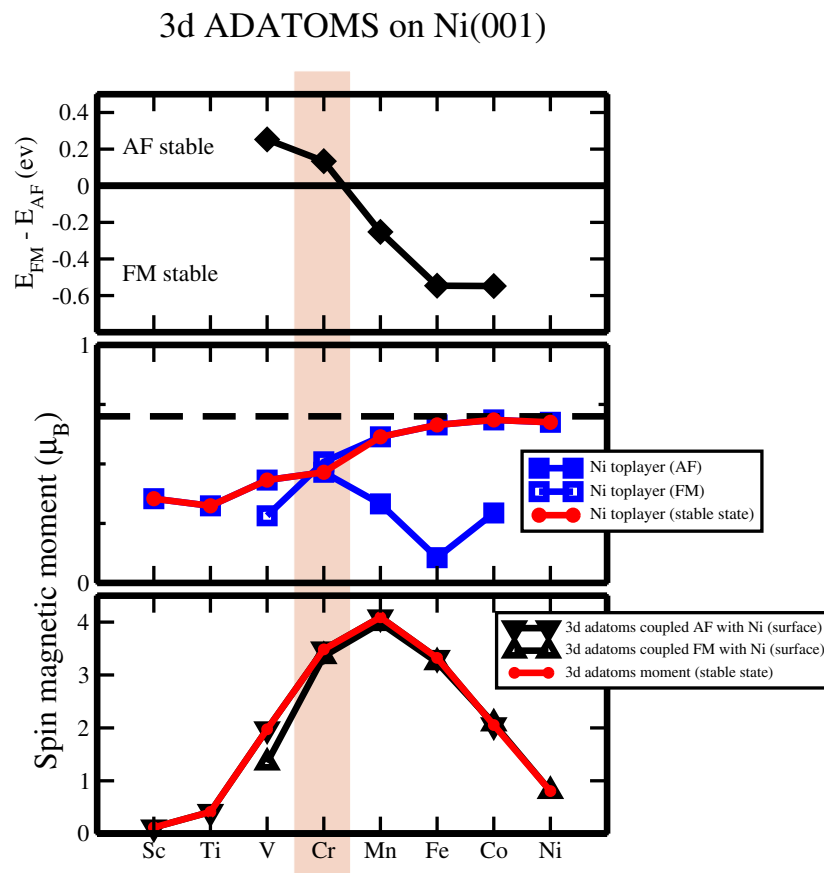
**Abbildung 2.11:** Lokale magnetische Momente der auf (001) Eisen, Nickel und Kupfer adsorbierten 3d-Übergangsmetalle. [117]

lung der Ladungen, wodurch eine Zunahme der Besetzung des Majoritätsbands auf Kosten des Minoritätsbands energetisch günstiger ist (Austauschwechselwirkung). Abbildung 2.11 zeigt die magnetischen Momente der 3d-Übergangsmetallserie auf den Substraten Eisen, Nickel und Kupfer. Wie zuvor erläutert sieht man hierbei auf der Nickeloberfläche ein höheres Moment als auf der Eisenoberfläche. Da die Hybridisierung der 3d-Orbitale bei der Kupferoberfläche sich weiter verringert, ist das magnetische Moment von Chromatomen auf dieser weiter erhöht. Das Maximum des Verlaufs der magnetischen Momente ist bei Chrom bzw. bei Mangan zu finden, da diese Elemente gerade halb gefüllte d-Orbitale aufweisen, welche nach den Hundschen Regeln maximale Spinmomente bei verschwindenden Bahnmomenten ergeben.

### Ergebnisse der nichtkollinearen Rechnungen von $\text{Cr}_N/\text{Fe}$ und $\text{Cr}_N/\text{Ni}$

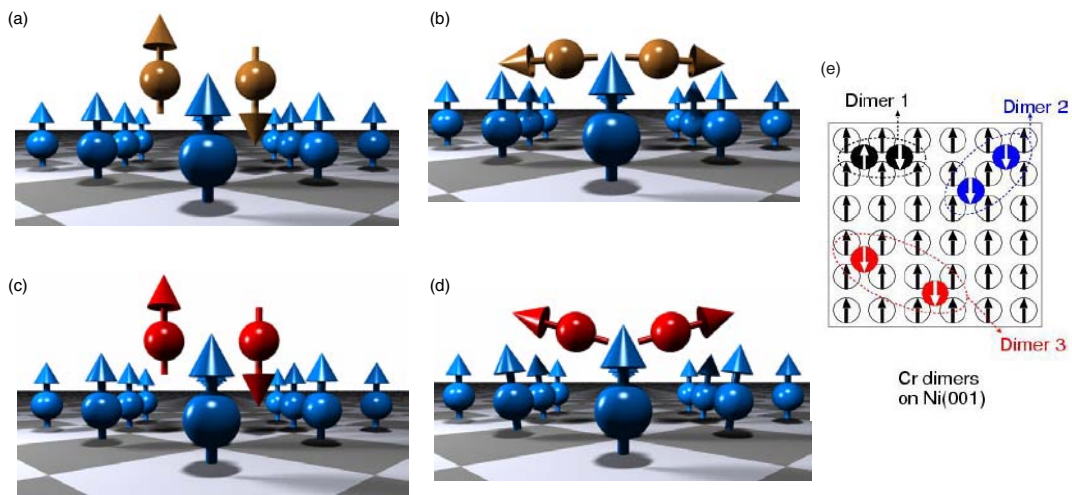
Um die Interpretation der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Daten zu verbessern sind Lounis et al. dabei, Rechnungen der deponierten  $\text{Cr}_N/\text{Ni}$  und  $\text{Cr}_N/\text{Fe}$  Cluster durchzuführen. Hierzu verwenden sie die Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit der Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Greenfunktionsmethode [125]. Dieses Verfahren wurde verallgemeinert, um nichtkollineare magnetische Momente in die Rechnungen zu implementieren. Da die Rechnungen noch nicht abgeschlossen sind, sind die nachfolgend erläuterten Befunde Zwischenergebnisse.

Zunächst werden die Ergebnisse der auf einem Ni(001) Substrat deponierten Chromcluster diskutiert. Ergebnisse der Rechnungen der magnetischen Kopplung von 3d Adatomen sind in Abbildung 2.12 gezeigt. Es findet sich eine antiferromagnetische Kopplung der adsorbierten Chromatome an die Momente der unterliegenden Nickelschicht. Der Energieunterschied zwischen der ferro- und antiferromagnetischen Phase ist aber klein, wie aus dem oberen Teil von Abbildung 2.12 ersichtlich ist. Daher ist es bei Temperaturen  $T > 0K$  möglich, neben der antiferromagnetischen



**Abbildung 2.12:** 3d Adatome koppeln bis einschließlich Chrom antiferromagnetisch an Nickel, die Restlichen ferromagnetisch. Die magnetischen Konfigurationen mit dem höchsten Oberflächenmoment des Nickels sind am stabilsten. Man erkennt nur einen verschwindenden Unterschied im magnetischen Moment zwischen der ferro- und antiferromagnetisch koppelnden Phase im magnetischen Moment des Chrom Adatoms. [96]

auch die ferromagnetische Phase in einigen Atomen zu besetzen. Auf diese Weise verbleibt nur eine kleine mittlere Restmagnetisierung der Chromatome. Diese vergleichsweise kleine Energiedifferenz zwischen ferro- und antiferromagnetischer Phase ist in Übereinstimmung mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen der Nickel-Chrom Grenzfläche von Niklasson et al., welche eine Änderung der Kopplungsrichtung in Abhängigkeit des Nächst-Nachbar Abstands ergeben. Die beiden weiteren Teile von Figur 2.12 zeigen einerseits die Momente der obersten Nickelschicht bei ferro- sowie antiferromagnetischer Kopplung der 3d Atome. Hieraus ist ersichtlich, dass die Konfigurationen mit dem größten Nickelmoment die stabilsten Anordnungen ergeben. Andererseits sind die Spinmomente der adsorbierten Atome für ferromagnetische und antiferromagnetische Kopplung in Figur 2.12 gezeigt. Für Chrom ergibt sich für ferro- bzw. antiferromagnetische Kopplung im Prinzip kein Unterschied für das Spinmoment der Chromatome.

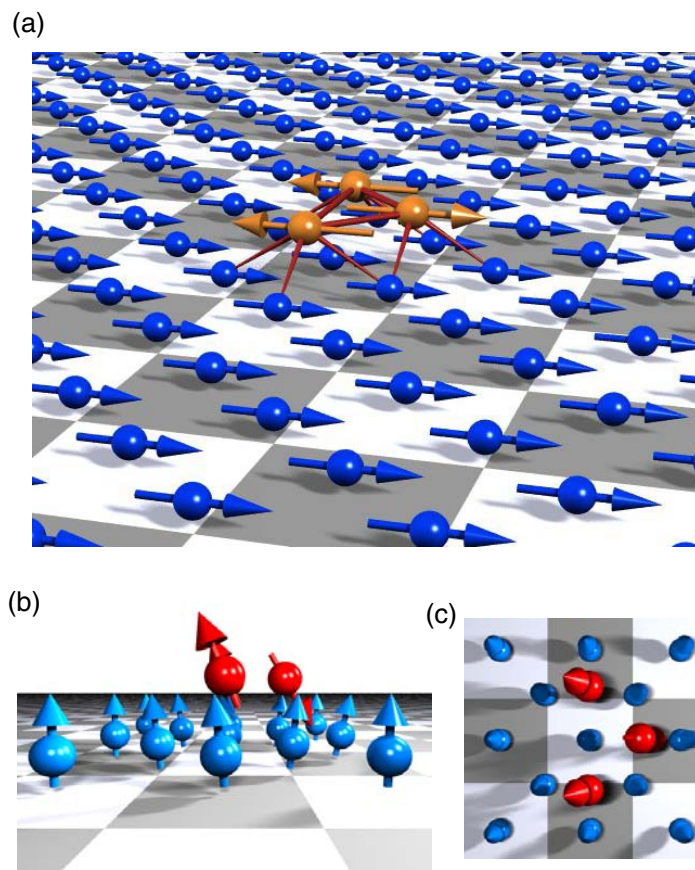


**Abbildung 2.13:** Ergebnisse der kollinearen KKR Rechnungen von Lounis et al. [96] für (a) Chrom Dimer (c) Mn Dimer. Ergebnisse der nichtkollinearen KKR Rechnungen sind in (b) Chrom Dimer (d) Mn Dimer abgebildet. (e) Mögliche Strukturen deponierter Chrom Dimere.

Chrom Dimere deponiert auf dem magnetischen Nickelsubstrat können verschiedene Geometrien einnehmen. Abbildung 2.13(e) zeigt drei mögliche Dimerstrukturen auf dem Ni(001) Substrat. Die Kopplung der magnetischen Momente ist in Konfiguration 1 am ausgeprägtesten; im Folgenden werden die Ergebnisse der Rechnungen von Dimer 1 präsentiert. Rechnungen, welche ausschließlich kollineare Momente zulassen, wurden an Chrom sowie an Mangan Dimeren durchgeführt. Der Vergleich von Chrom mit Mangan ist sinnvoll, da die Besetzung der 3d-Zustände gleich ist und nur eine Abweichung in der Besetzung der 4s-Zustände vorliegt. Die Ergebnisse, siehe Abbildung 2.13(a) und (c), zeigen eine antiparallele Anordnung der beiden Clustermomente. Eine solche Geometrie liefert ein Gesamtmoment von Null. Die nichtkollinearen Rechnungen ergeben eine Anordnung der Spinmomente, wie sie in Abbildung 2.13(b) für Chrom und (d) für Mangan abgebildet sind. Ein Öffnungswinkel von  $94.2^\circ$  wird für die Momente der Chromatome gefunden; die von Mangan unterscheiden sich leicht davon ( $72.5^\circ$ ). Für Chrom ergibt sich im Falle der nichtkollinearen Rechnungen ein verschwindendes magnetischen Gesamtmoment.

Die Ergebnisse von Lounis et al. für auf Ni(100) deponierte Chrom und Mangan Trimere sind grafisch in Abbildung 2.14(a)-(c) abgebildet. Chrom Trimere bevorzugen in Rechnungen, welche nichtkollineare Anordnungen der atomaren Momente zulassen, eine kollineare Anordnung der magnetischen Momente. Im Gegensatz hierzu findet sich für Mangan eine nichtkollineare Struktur der magnetischen Momente, mit den Winkeln  $\theta = 17^\circ$  für die beiden parallel orientierten Manganatome und  $\theta = 45^\circ$  für das Dritte. Hierbei ist  $\theta$  als Polwinkel und  $\phi$  als Azimutwinkel definiert. Diese Strukturen, insbesondere die des Chrom Trimers ergeben deutlich von Null verschiedene Gesamtmomente. In Abbildung 2.14 ist einerseits eine leichte Magnetisierungsrichtung parallel zur Oberfläche und andererseits eine senkrecht zur



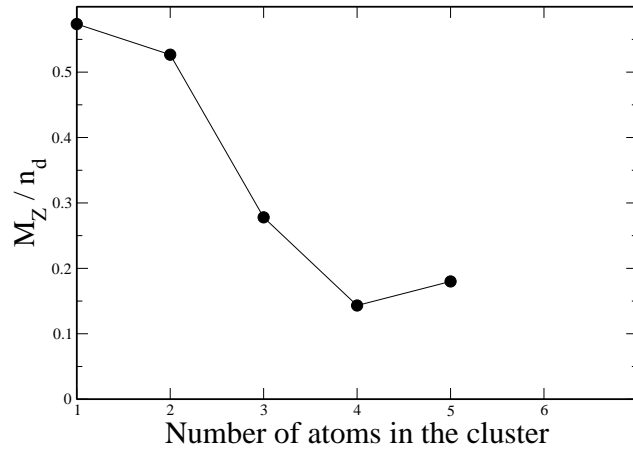


**Abbildung 2.14:** Ergebnisse der nichtkollinearen KKR Rechnungen von Lounis et al. für (a) Chrom (b) und (c) Mangan Trimere [96]. Chrom Trimere bevorzugen eine kollineare magnetische Struktur, im Gegensatz zu Mangan Trimeren.

Oberfläche eingezeichnet. Da in den Rechnungen die Anisotropie nicht berücksichtigt wurde, sind diese Ergebnisse äquivalent.

Im Anschluss werden die Ergebnisse der nichtkollinearen Rechnungen der auf Fe(100) deponierten kleinen Chromcluster präsentiert. Abbildung 2.15 zeigt die Projektion der mittleren magnetischen Spinmomente der Chromcluster pro d-Lochzustand und Atom senkrecht zur Oberfläche in Abhängigkeit der Clustergröße. Man sieht eine starke Abnahme Spinmomente mit steigender Clustergröße. Die Verringerung beträgt etwa einen Faktor fünf. Die Spinmomente der einzelnen Chromatome innerhalb der Cluster sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Bei steigender Koordination mit Chromatomen innerhalb des Clusters sinkt das magnetische Moment pro Clusteratom, da sich das Verhältnis von Nächst-Nachbar-Chrom- zu Eisenatomen erhöht. Die Momente des Monomers sind - mit einem vergleichsweise hohen magnetischen Moment - antiferromagnetisch an die Momente des Eisensubstrats gekoppelt. Für den Dimer findet sich eine kollineare Anordnung der Spinmomente, wobei diese antiferromagnetisch an die des Eisens gekoppelt sind. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu demjenigen der auf dem Nickelsubstrat deponierten Dimere. Da die Cr-Ni Wechsel-



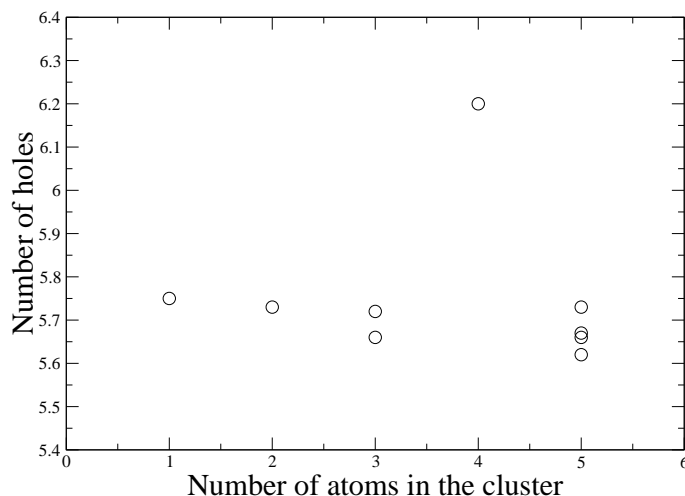


**Abbildung 2.15:** Mittlere magnetische Momente pro d-Lochzustand der  $\text{Cr}_N$  Cluster. Ergebnisse der Rechnungen von Lounis et al. [96]

wirkung kleiner als die Cr-Fe Wechselwirkung ist, dominiert bei letzterer die antiferromagnetische Kopplung der Chrommomente an die des Eisens, was eine parallele Ausrichtung der Spinnomente des Chroms zur Folge hat. Für  $\text{Cr}_2/\text{Ni}$  ergab sich demgegenüber eine antiparallele Ausrichtung der Momente innerhalb des Clusters. D.h. für  $\text{Cr}_2/\text{Ni}$  überwiegt aufgrund der geringen Koordination mit Chromatomen die Cr-Cr Wechselwirkung gegenüber der Cr-Ni Wechselwirkung. Im Falle des Trimers ändert sich dieses Verhalten. Es wird einen Übergang hin zu nichtkollinearen

	Kopplung	Zahl gleichwertiger Atome	Moment pro Atom	$\theta$	$\phi$
Monomer		1	$3.29\mu_B$	$180^\circ$	
Dimer	kollinear	2	$3.02\mu_B$	$180^\circ$	
Trimer	nichtkollinear	1	$2.57\mu_B$	$77^\circ$	$0^\circ$
		2	$2.92\mu_B$	$156^\circ$	$180^\circ$
Tetramer	nichtkollinear	2	$2.5\mu_B$	$116^\circ$	$0^\circ$
		2	$2.5\mu_B$	$106^\circ$	$180^\circ$
Pentamer	nichtkollinear	1	2.46	$85^\circ$	$0^\circ$
		1	$2.17\mu_B$	$46^\circ$	$0^\circ$
		1	$2.48\mu_B$	$155^\circ$	$180^\circ$
		1	$2.44\mu_B$	$138^\circ$	$180^\circ$
		1	$2.49\mu_B$	$164^\circ$	$180^\circ$

**Tabelle 2.1:** Eigenschaften der auf Fe(100) deponierten Chromcluster. Eine Zunahme der Nichtkollinearität wird mit steigender Clustergröße beobachtet.



**Abbildung 2.16:** Zahl der d-Löcher der auf einem Eisensubstrat deponierten Chromcluster. [96]

Anordnungen der atomaren Momente gefunden. Daher ist die Bedeutung der Cr-Cr Wechselwirkung gegenüber dem Dimer aufgrund der höheren Chrom Koordination größer. Die nichtkollineare Anordnung der lokalen Spinmomente führt zu einer Reduzierung der Projektion des Gesamtmoments normal zur Oberfläche. Mit steigender Clustergröße wird die Nichtkollinearität der magnetischen Momente beibehalten und die Abweichung von der Kollinearität steigt an, wie aus den Werten der Winkel in Tabelle 2.1 zu entnehmen ist. Das bedeutet einen Anstieg der Cr-Cr Wechselwirkung aufgrund der steigenden Koordination mit Chrom und die Cr-Fe Wechselwirkung verliert daher zunehmend an Bedeutung.

Abbildung 2.16 zeigt die Zahl der d-Löcher für die berechneten Cluster. Aufgrund der Hybridisierung der d-Orbitale der Chromatome mit denen des Eisensubstrats wird eine Veränderung der Zahl der d-Löcher erwartet. In Tabelle 2.2 ist die Zahl der d-Löcher für eine Auswahl der 3d-Übergangsmetalle für die freien Atome sowie der Festkörper angegeben. Für Chrom ist ein Wert von  $n_h=5.46$  zu entnehmen. Im Vergleich hierzu sind die Werte aufgrund der Hybridisierung der Valenzen mit denen des Eisensubstrats leicht erhöht. Die Zahl der d-Löcher verringert sich mit steigender Clustergröße (Koordination) und nähert sich den Werten des Festkörpers an. Hierbei

$n_h$	Ti	V	Cr	Fe	Co	Ni
freies Atom	8	7	5	4	3	2
Festkörper	7.36	6.44	5.46	3.45	2.4	1.45

**Tabelle 2.2:** Zahl der d-Löcher für die freien Atome der 3d-Übergangsmetalle sowie die zugehörigen Werte der Festkörper [148].

fällt auf, dass die Zahl der d-Löcher für den  $\text{Cr}_4$  Cluster signifikant erhöht ist. Eine solch große Änderung ist überraschend; der  $\text{Cr}_4$  Cluster zeigt hier ein spezielles Verhalten. Dessen Ursache könnte in der möglicherweise hochsymmetrischen Geometrie des auf dem Substrat deponierten Clusters liegen. In den vorangehenden Abschnitten wurde die Stabilität von Dimeren aufgrund der elektronischen Struktur des Chroms bereits mehrfach diskutiert und auf die Besonderheit des  $\text{Cr}_4$  Clusters hingewiesen.

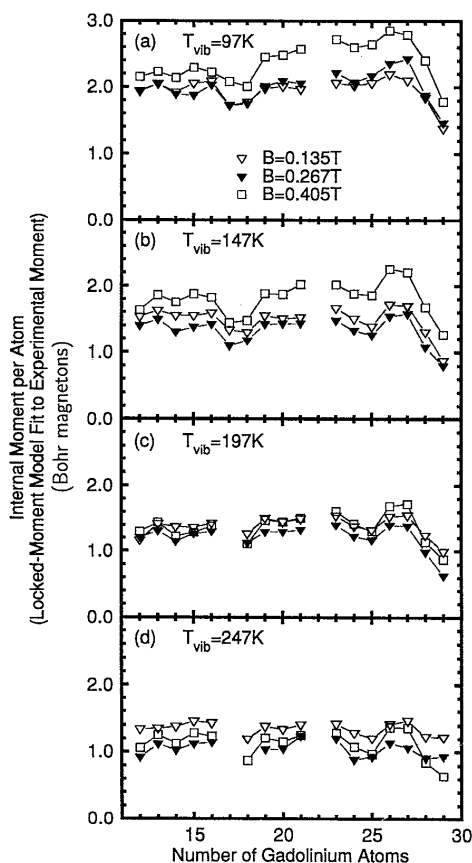
Zusammenfassend lässt sich festhalten: Die magnetischen Eigenschaften der Cluster sind stark von der Cluster-Substrat Wechselwirkung geprägt. Hierbei ist das Wechselspiel zwischen antiferromagnetischer Kopplung und magnetischer Frustration in dem jeweiligen System der Parameter, der die resultierenden magnetischen Eigenschaften festlegt.

## 2.3 Gadolinium

Der elektronische Grundzustand von freien Gadoliniumatomen ist  $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$ . Das vergleichsweise große magnetische Moment des Gadoliniums wird hauptsächlich von der genau halb gefüllten f-Schale getragen; der Beitrag zum magnetischen Gesamtmoment der 5d und 6s Elektronen ist im Vergleich hierzu klein. Van Zee et al. haben die großen magnetischen Momente von Gadolinium am Beispiel eines Dimers in einer Edelgasmatrix demonstriert, wo ein Gesamtmoment von  $8.82\mu_B$  pro Atom gefunden wurde [202]. Aufgrund der starken Lokalisierung der 4f Elektronen ist die direkte Austauschkopplung (verschwindend) klein und die magnetische Ordnung wird über die  $(5d6s)^3$  Valenzelektronen in Form der RKKY Austauschkopplung transportiert. Auf diese Weise wird die ferromagnetische Ordnung im Festkörper etabliert. Die RKKY-Austauschkopplung oszilliert und nimmt mit dem Abstand zu  $r^{-3}$  ab.

Bei der Untersuchung von hcp Gd(0001) Einkristalloberflächen wird in der Literatur ein interessantes, aber noch nicht einheitliches Bild der Kopplung der magnetischen Momente der ersten Atomlage des Gadoliniums diskutiert. Zur Diskussion stehen eine ferro- als auch antiferromagnetische Kopplung der Momente der ersten Atomlage an die der Unterlage. Experimente liefern hierbei Hinweise für eine ferro- [108] als auch antiferromagnetische [187, 193] Kopplung der magnetischen Momente der ersten Atomlage an die des Festkörpers. Des Weiteren wird ein magnetischer Phasenübergang der ersten Schicht des Gadoliniums beobachtet, da zwei magnetische Phasen, eine in der das Magnetfeld der ersten Schicht ohne externes Magnetfeld nahezu unterdrückt werden kann [186] was mit einer stark erhöhten Curie Temperatur einher geht [168] und eine mit nichtverschwindendem magnetischen Moment, vorhanden sind. In jüngeren Untersuchungen konnte diese Erhöhung der Curie Temperatur allerdings nicht reproduziert werden [8]. Offensichtlich spielen Relaxationseffekte eine tragende Rolle im Verständnis dieser Effekte. Das auffällige Verhalten der Gadolinium (0001) Oberfläche hat eine Reihe von Rechnungen stimuliert, welche die Frage der magnetischen Kopplung der Oberflächenschicht einer Gd(0001) Oberfläche bisher allerdings nicht vollständig klären können. Kurz et al. ([82] und darin enthaltene Referenzen) geben einen Überblick über bisherige Rechnungen zu dieser

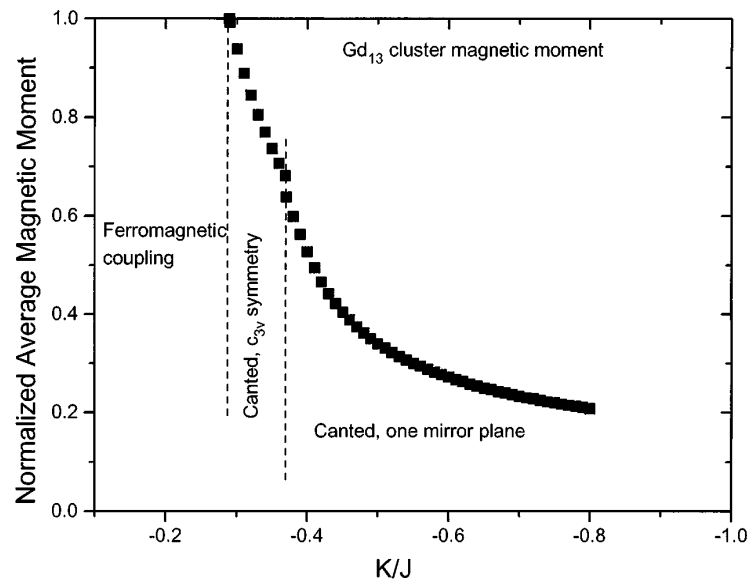
**Abbildung 2.17:** Magnetische Momente freier Gadoliniumcluster nach Douglass et al. [36]. Für deren Bestimmung wurde ein „locked moment“ Verhalten angenommen, welches aus den Ablenkungsprofilen nahe liegend ist. Die Momente sind für verschiedene (Vibrations-) Temperaturen angegeben.



Fragestellung. Es gibt eine Reihe an Rechnungen, die entweder eine ferro- oder eine antiferromagnetische Kopplung der magnetischen Momente der ersten Schicht des Gadoliniums an die des Festkörpers zum Ergebnis haben. Offensichtlich liegt hier ein Modellsystem vor, welches experimentell und theoretisch schwer zugänglich ist.

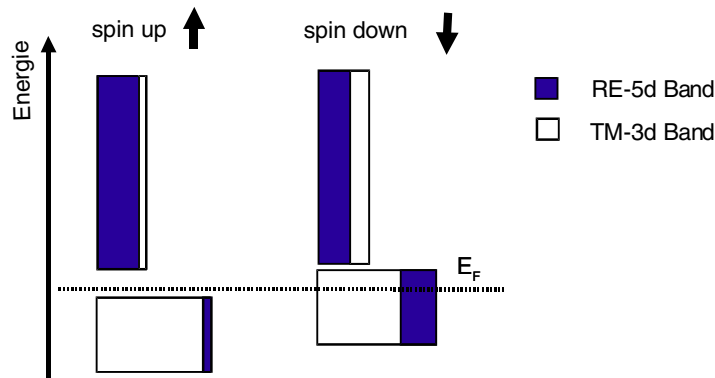
Ein weiterer Aspekt der Eigenschaften dieses Systems wurde erstmals von Tang et al. [168] veröffentlicht. Es wurde gleichzeitig eine parallel als auch senkrecht zur Probenoberfläche stehende Magnetisierung gemessen. Dieses Verhalten kann entweder mit einer Ausbildung senkrechter und paralleler magnetischer Domänen oder aber mit nichtkollinearen Anordnungen der lokalen magnetischen Momente verstanden werden. Popov et al. [134] zeigten, dass eine nichtkollineare Kopplung der Momente der Oberflächenlage an die Unterliegenden im Bild von konkurrierenden ferromagnetischen Nachbar und antiferromagnetischen Nächst-Nachbar-Wechselwirkungen verstanden werden kann. Als Folge dieser konkurrierenden Beiträge einer solchen Austauschwechselwirkung können spirale magnetische Strukturen auftreten. Um die Ergebnisse dieser Rechnungen im Bild kollinearere Momente interpretieren zu können, wurde von Popov et al. ein Kriterium für die kollineare Kopplung der Oberflächen- an die Festkörpermomente bestimmt.

Vor dem Hintergrund des interessanten Verhaltens von Gadoliniumoberflächen ist eine weitere Reduzierung der Dimensionen eine Fragestellung von großen Interesse. Die magnetischen Eigenschaften kleiner freier Gadoliniumcluster wurden in



**Abbildung 2.18:** Mittlere magnetische Momente pro Atom (normiert auf das Intrinsische) in Funktion des Parameters  $\gamma = K/J$  ( $K$  = Nächst-Nachbar-Kopplung,  $J$  = Nachbar-Kopplung) [127] eines freien  $Gd_{13}$  Clusters.

zwei unabhängigen Experimenten von Douglass et al. [34, 36] und Gerion et al. [56] in Stern-Gerlach Ablenkungsexperimenten gemessen. Die Ergebnisse unterscheiden sich in den bestimmten Werten der magnetischen Momente sowie in deren Verhalten, dennoch zeigen sich Gemeinsamkeiten. Die magnetischen Momente pro Atom sind in beiden Experimenten deutlich gegenüber denen des Festkörpers reduziert. Die Ergebnisse von Douglass et al. sind in Form der magnetischen Momente pro Atom in Abbildung 2.17 abgebildet. Diese sind für verschiedene (Vibrations-) Temperaturen der Cluster in die Abbildung eingezeichnet. Die Werte wurden unter der Annahme bestimmt, dass die magnetischen Momente an die Struktur der Cluster gekoppelt sind („locked-moment“ Verhalten). Die Momente sind gegenüber denen des Festkörpers stark reduziert. Eine leichte Abhängigkeit der magnetischen Momente von der Größe der Cluster ist erkennbar. Die Analyse der Ablenkungsprofile in diesem Experiment zeigen ein Wechselspiel zwischen superparamagnetischem und „locked-moment“ Verhalten. Im Unterschied zu diesen Ergebnissen finden Gerion et al. reines superparamagnetisches Verhalten dieser Cluster. Sie untersuchten Cluster der Größe  $N=13, 21, 22$  Atome pro Cluster. Man erhält für den  $Gd_{13}$  Cluster ein magnetisches Moment von  $5.4\mu_B$  pro Atom und für den  $Gd_{21}$  Cluster ein magnetisches Moment von  $5.0\mu_B$  pro Atom bei einer Vibrationstemperatur von 100K. Diese Werte für die magnetischen Momente sind wie die von Douglass et al. stark gegenüber den Werten des Festkörpers von  $7.55\mu_B$  reduziert. Gerion et al. sind mit ihrem Experiment nicht in der Lage, die Cluster von ihren Oxiden komplett zu trennen. Allerdings ist der Einfluss der Oxidation auf die magnetischen Eigenschaften klein. Eine Änderung des Anteils an oxidierten Clustern um 90% ändert die magnetischen Momente um 8% ( $Gd_{13}$ ). Eine Gemeinsamkeit der beiden Experimente sind die vergleichbar

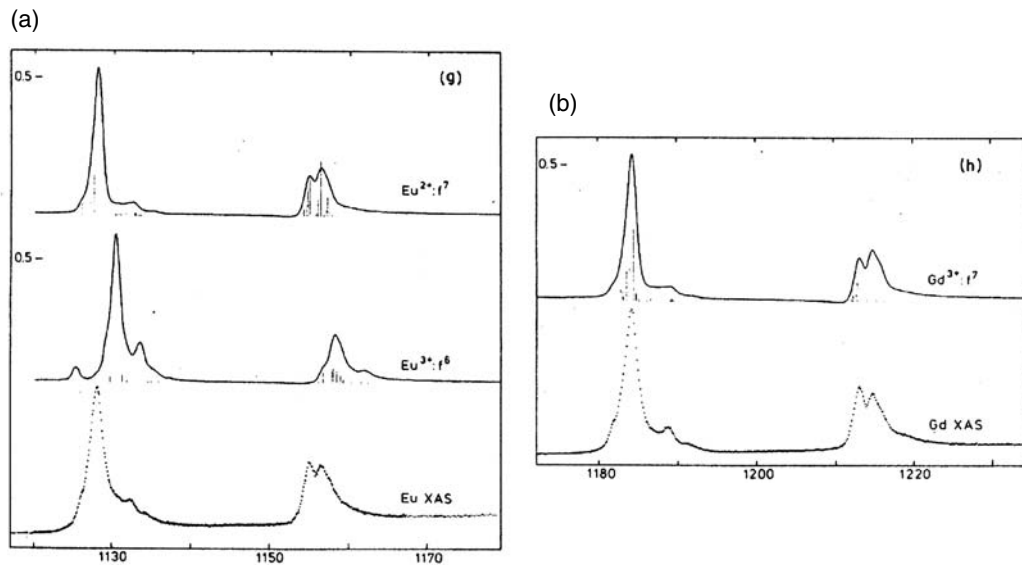


**Abbildung 2.19:** Schematische „spin-up“ und „spin-down“ Zustandsdichten einer RE-TM Probe. Der Grad der Hybridisierung unterscheidet sich für die beiden Orientierungen der Spins. [110]

kleinen magnetischen Momente der Cluster. Zur Interpretation dieser legen Gerion et al. eine nichtkollineare Kopplung der lokalen atomaren Momente innerhalb des Clusters nahe. Wie zuvor bei der Diskussion der Gd(0001) Oberflächenschicht ist das Wechselspiel zwischen ferromagnetischer Nachbar Kopplung sowie antiferromagnetischer Nächst-Nachbar-Kopplung entscheidend für die Anordnung der magnetischen Momente. Diese Wechselwirkung führt gerade für kleine Cluster zu einer nichtkollinearen Anordnung der lokalen Momente, da diese bevorzugte Kopplung sich nicht für alle Atome realisieren lässt. Daher bilden sich verkippte Spinstrukturen aus, welche gegenüber dem Festkörper reduzierte mittlere magnetische Momente bei gleichzeitig hohen atomaren Momenten nach sich ziehen. Die magnetischen Momente der 4f-Orbitale der einzelnen Atome werden aufgrund der starken Lokalisierung dieser unabhängig von deren Umgebung, d.h. der Clustergröße, sein. Um diese Interpretation zu testen wurde die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente der Cluster mit Rechnungen eines Heisenberg-Modells von Gerion et al. verglichen. Hierbei wurde eine Übereinstimmung gefunden, so dass nichtkollineare Anordnungen der lokalen magnetischen Momente wahrscheinlich sind.

Diese Experimente haben Rechnungen der magnetischen Eigenschaften des  $Gd_{13}$  Clusters stimuliert [24, 65, 95, 127]. Nichtkollineare Anordnungen der atomaren Momente sind eines der zentralen Ergebnisse dieser Rechnungen. Diese nichtkollinearen Momente haben ihre Ursache in der unterschiedlichen Kopplung der lokalen Momente an Nachbar- und Nächst-Nachbar-Atome (ferro- bzw. antiferromagnetisch). Aus diesen konkurrierenden Beiträgen ergeben sich nichtkollineare Anordnungen der lokalen magnetischen Momente. Abbildung 2.18 zeigt das mittlere magnetische Moment pro Atom normiert auf dessen intrinsischen Wert in Abhängigkeit des Quotienten aus Nächst-Nachbar- und Nachbar-Kopplung [127]. Eine nichtkollineare Kopplung der Momente ist offensichtlich. Neben der nichtkollinearen Kopplung der Momente wird ein anomales Verhalten der Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur des  $Gd_{13}$  Clusters berichtet und diskutiert. [24, 65, 95, 127].

Reduzierte mittlere magnetische Momente werden nicht nur für kleine freie Gado-

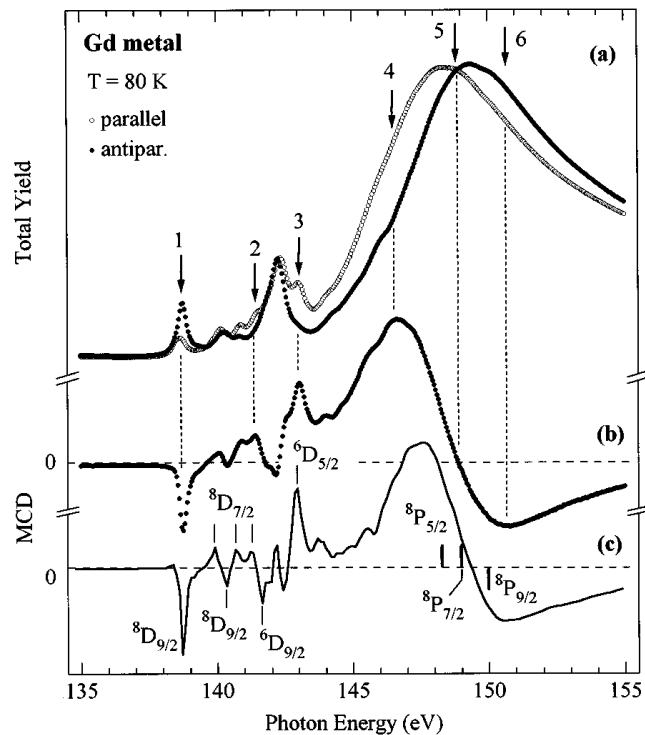


**Abbildung 2.20:** (a) Europium und (b) Gadolinium  $3d \rightarrow 4f$  Absorptionsspektren. Rechnungen sowie Messungen der zugehörigen Festkörper sind gezeigt. [171]

liniumcluster berichtet, sondern ebenfalls für Gadolinium Nanostrukturen. So konnte gezeigt werden, dass nanokristallines Gadolinium reduzierte magnetische Momente, gerade an den Korngrenzen, aufweist [79]. Rechnungen zeigen, dass ab einer Größe von 30nm sich die magnetischen Eigenschaften der Gadoliniumcluster denen des Festkörpers gleichen, für kleinere Cluster hingegen von denen des Festkörpers abweichen [5].

### Magnetische Kopplung zwischen Gadolinium und Eisen

Da die Gadoliniumcluster in der vorliegenden Arbeit auf einer Eisenschicht deponiert wurden, ist gerade das Verständnis dieser Kopplung für die Analyse der Daten grundlegend. Experimentell zeigt sich eine antiferromagnetische Kopplung der magnetischen Momente des Gadoliniums an die von Eisen [21, 22, 124]. Diese antiferromagnetische Kopplung kann in dem Modell von Brooks und Johansson verstanden werden [20, 74]. Die Eisen 3d-Valenzzustände sind aufgrund der Austauschwechselwirkung in Minoritäts- und Majoritätszustände aufgespalten. Hierbei liegen die Minoritätszustände energetisch höher, wie in Abbildung 2.19 dargestellt. Daher ist der Abstand der „spin-down“ Zustände (Minorität) des Eisens zu den 5d-Zuständen des Gadoliniums energetisch kleiner als der der „spin-up“ Zustände (Majorität). Infolgedessen ist die Hybridisierung zwischen den Gd 5d- und Fe 3d-Orbitalen der „spin-down“ Zustände größer als die der „spin-up“ Zustände, d.h. der 5d-Anteil ist in den „spin-down“ Zuständen gegenüber den „spin-up“ Zuständen erhöht, wie Abbildung 2.19 zeigt. Daher ist für die Gadolinium 5d-Elektronen aufgrund dieser Umverteilung der Anteil an „spin-down“ Elektronen größer, und eine antiparallele Kopplung zwischen den effektiven Fe 3d- und Gd 5d-Momente ist die Folge. Da die Gd 4f-



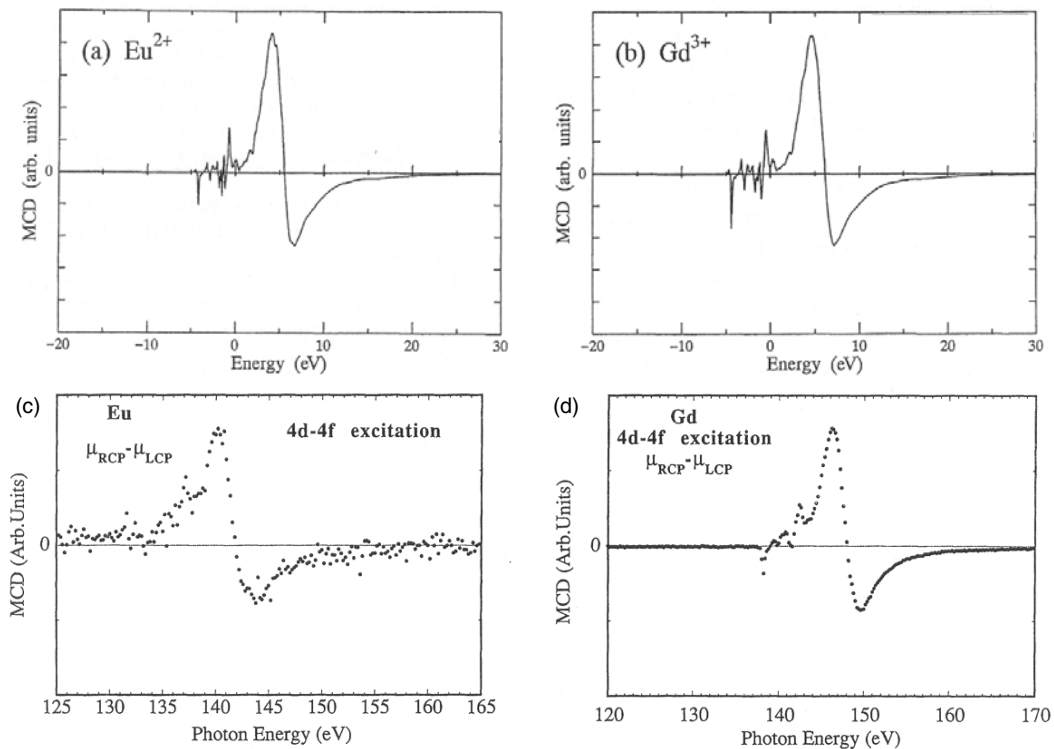
**Abbildung 2.21:** Ergebnisse von  $4d \rightarrow 4f$  XMCD Messungen an dünnen Gadoliniumschichten [157]. Die Ergebnisse der Rechnungen von freien Atomen ist im unteren Teil gezeigt.

Elektronen stark lokalisiert und auch im Festkörper ähnlich der der freien Atome sind, ist deren magnetische Polarisation im Wesentlichen von inner-atomaren Austauschwechselwirkung geprägt, welche eine parallele Orientierung der magnetischen Momente der  $5d$ - und  $4f$ -Elektronen vorgibt. Zusammenfassend liegt aufgrund der spinabhängigen Hybridisierung der Fe  $3d$ -Zustände an die Gd  $5d$ -Zustände eine antiferromagnetische Kopplung der Momente des Gadoliniums an die des Eisens vor.

### Röntgenabsorptionsspektren von Gadolinium

Die Struktur von Gadolinium  $3d \rightarrow 4f$  Absorptionsspektren lässt sich aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung der  $3d$ -Rumpfniveaustände in zwei Gruppen, den Anregungen aus den  $3d_{5/2}$  und  $3d_{3/2}$  Zuständen, einteilen. Abbildung 2.20(b) zeigt die Ergebnisse von Rechnungen und Messungen der Gadolinium  $3d \rightarrow 4f$  Resonanzen, wo man diese Anregungen wiederfindet. Im Vergleich zu Gadolinium ist der elektronische Grundzustand von Europium  $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$  sehr ähnlich; er unterscheidet sich nur durch das fehlende  $d$ -Elektron bei Europium. Daher ist der Vergleich von Absorptionsspektren des Europiums mit denen des Gadoliniums aufschlussreich, um aus  $3d \rightarrow 4f$  Spektren auf eventuelle Unterschiede in den Valenzuständen rückschließen zu können. Aufgrund der starken Lokalisierung der  $4f$ -Elektronen ist jedoch kein wesentlicher Unterschied in der Form und Struktur der Absorptionsspektren zu erwarten, da eine Änderung der Valenzustände keinen merklichen Einfluss auf diese besitzt. Der Ver-





**Abbildung 2.22:** Ergebnisse der Rechnungen (a) Europium (b) Gadolinium von Ogasawara et al. [122] der 4d→4f Anregung. Messungen der (c) Europium (d) Gadolinium 4d→4f Resonanzen von Muto et al. [111].

gleich der Absorptionsspektren des Europiums, siehe Abbildung 2.20(a), mit denen des Gadoliniums bestätigt dieses Verhalten, d.h. es findet sich eine große Ähnlichkeit der elektronischen Struktur der 4f-Elektronen von Gadolinium und Europium und eine Änderung der Valenzzustände hat keinen nennenswerten Einfluss auf diese.

Die Gadolinium 4d→4f Anregung besitzt einen vergleichsweise großen Wechselwirkungsquerschnitt, so dass Spektren dieser in der Regel gut zugänglich sind. Die typische Struktur dieser Spektren ist aus Abbildung 2.21 zu entnehmen, die XM-CD Spektren eines dünnen Gadolinium Films zeigen. Vergleichbare Ergebnisse sind in [167] zu finden. Man sieht ein großes Maximum mit einer Multiplettstruktur an der niederenergetischen Flanke. Absorptionsspektren gemessen mit linearer Polarisation der einfallenden Photonen zeigen eine ähnliche Struktur. Bei den 3d→4f Absorptionsspektren wurde eine vergleichbare Form und Struktur für Europium und Gadolinium gefunden, d.h. qualitativ ist aufgrund der hohen Ähnlichkeit der lokalisierten 4f Orbitale kein Unterschied in den Absorptionsspektren zu finden. Im Unterschied hierzu finden sich kleine Unterschiede im Vergleich der 4d→4f Absorptionsspektren von Europium und Gadolinium. Richter et al. [139] haben XAS Messungen an Gadolinium und Europium Metallen durchgeführt, und es zeigen sich Unterschiede in der Multiplettstruktur an der niederenergetischen Flanke der Resonanz im Vergleich dieser Spektren. Diese Unterschiede finden sich gleichfalls in den Differenzspektren

der XMCD Messungen der zugehörigen magnetischen Proben wieder. Abbildung 2.22 zeigen die Ergebnisse von Messungen (Muto et al. [111]) und Rechnungen (Ogasawara et al. [122]) der  $4d \rightarrow 4f$  Anregung. Offensichtlich sind kleine Unterschiede in der Multiplettstruktur der Differenzspektren zu erkennen. Daher hat eine Änderung der 5d-Valenzzustände Einfluss auf die Form und Struktur der Multiplettstruktur dieser Absorptionsspektren.

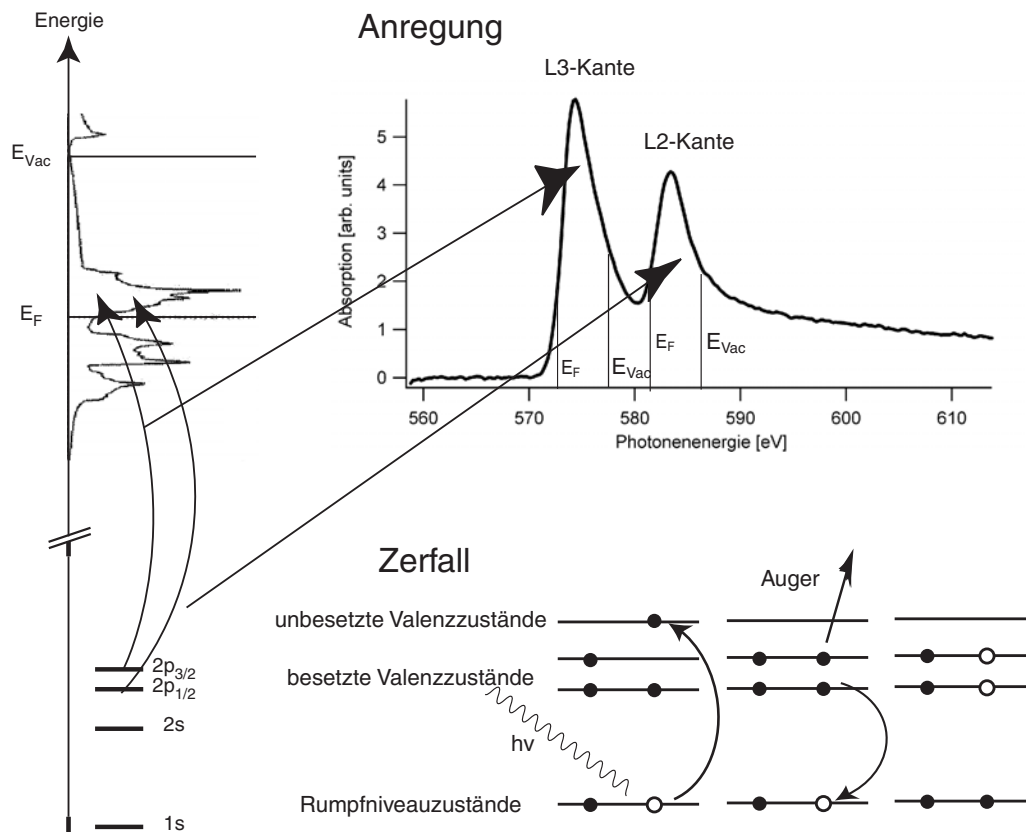
## Kapitel 3

# Methode zur Messung der magnetischen Eigenschaften deponierter Metallcluster

Der zirkulare Röntgendichroismus (**X-ray Magnetic Circular Dichroism**) basiert auf von der Helizität der einfallenden Strahlung abhängigen Änderungen des Wirkungsquerschnitts in der Absorption. Er ist auf die magnetischen Eigenschaften der Probe zurückzuführen. Der Einfluss von Magnetfeldern auf spektrale Eigenschaften wurde erstmals 1846 von Faraday [47] im optischen Bereich des Lichts nachgewiesen. Die sogenannten magneto-optischen Effekte werden heutzutage genutzt, um die Magnetisierung von Proben mit Hilfe von Laserlicht zu bestimmen (Magneto Optical Kerr Effect - MOKE). Der Nachteil des magneto-optischen Kerr Effekts ist seine Unfähigkeit zur Trennung der magnetischen Eigenschaften unterschiedlicher Elemente in derselben Probe. Diese wird im Röntgenbereich hingegen möglich, da hier die Bindungsenergien und spektralen Übergänge spezifisch für das jeweilige Element sind.

Nachdem Erskine und Stern die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Helizität der einfallenden Strahlung bereits 1975 vorhergesagt hatten [42], konnte sie 1987 von Schütz et al. [153] erstmals experimentell nachgewiesen werden. Mittlerweile gilt XMCD als Standardmethode für die elementspezifische Bestimmung magnetischer Eigenschaften unterschiedlichster Proben.

Kapitel 3 liefert einen Überblick über die in der vorliegenden Arbeit angewandte Methode zur Bestimmung elektronischer und magnetischer Eigenschaften der Cluster. Der Fokus liegt zunächst auf der Röntgenabsorptionsspektroskopie mit linear polarisierten Photonen (XAS). Im Anschluss daran steht die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der Proben mit Hilfe zirkular polarisierter Photonen (XMCD) im Mittelpunkt. Hierzu wird kurz auf die Konzepte und etwas ausführlicher auf die Gültigkeit und Anwendbarkeit der Summenregeln eingegangen. Die zur Charakterisierung der Probenpräparation angewendeten Methoden (so zum Beispiel XPS und TPD) werden nicht im Detail erläutert (siehe hierzu [98]).



**Abbildung 3.1:** Schema der Rumpfniveau Anregung in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermienergie  $E_F$ . Für die Valenzbandstruktur wurde die des bcc Chrom Festkörpers aus [41] verwendet. Es ist schematisch ein typischer Absorptionsprozess und der nachfolgende Augerzerfall visualisiert.

### 3.1 Innerschalenabsorption: NEXAFS

Röntgenabsorptionsspektroskopie gilt als Methode, die sich ideal zur Bestimmung elektronischer Eigenschaften eignet. Abbildung 3.1 zeigt schematisch einen typischen Absorptionsprozess und den nachfolgenden Zerfall des erzeugten Rumpflochs. Elektronen von besetzten Rumpfniveauständen werden in bisher unbesetzte Valenzzustände oberhalb der Fermienergie angeregt. Daher lassen sich mit Hilfe der „Near Edge X-ray Absorption Fine Structure“ (NEXAFS) die Eigenschaften unbesetzter Valenzzustände nahe der Fermienergie untersuchen. Einschränkung hierbei ist die Anwesenheit eines Rumpflochs. Die Form der Absorptionsmaxima ist direkt mit Eigenschaften der Valenzzustände korreliert. Die 2p-Rumpfniveaus weisen eine Spin-Bahn-Aufspaltung auf. Wie die Abbildung erkennen lässt, findet sich diese in den Absorptionsspektren wieder. Der aus der Anregung resultierende hochangeregte Zustand  $2p^{-1}3d^{+1}$  zerfällt entweder durch Emission eines Photons oder durch Emission von Augerelektronen. In Abbildung 3.1 ist ein typischer Augerzerfall schematisch dargestellt. Der Zerfall des Lochzustands durch Emission von Augerelektronen wurde in den Messungen dieser Arbeit als Maß für die Absorption genutzt, indem die aus

dem Zerfall des Rumpflochs entstandenen Sekundärelektronen nachgewiesen wurden (siehe auch Kapitel 4). Die Zahl der Augerelektronen ist proportional zur Zahl der entstandenen Rumpflöcher und eignet sich daher als Maß für die Absorption. Bei den Übergangsmetallen werden die Rumpfniveaulochzustände bevorzugt über Augerzerfälle aufgefüllt. Beim Elektronennachweis TEY (Total Electron Yield) beträgt die Sondierungstiefe etwa  $200\text{\AA}$ . Daher ist der Nachweis der Absorption über Augerelektronen vergleichsweise oberflächensensitiv und eignet sich, in Kombination der elementspezifischen Anregung, gut für die Untersuchung deponierter Cluster. Da für die Absorptionsspektroskopie die Energie der einfallenden Photon variiert wird, ist eine Röntgenquelle mit einstellbarer Photonenenergie notwendig.

Die typische Zeitskala der Absorptionsprozesse kann leicht veranschaulicht werden. Typische Zeiten zur Erzeugung des Lochzustands sind  $\tau_l \approx 10^{-20}\text{s}$  [148]. Aufgrund der Anregung reagieren die verbliebenen Elektronen mit einer Abschirmung des Lochzustands (Screening). Dieser Prozess findet auf einer Zeitskala von  $\tau_s \approx 10^{-16} - 10^{-15}\text{s}$  statt. Die Lebensdauer des Lochzustands ist in einer vergleichbaren Größenordnung. Daher müssen im Allgemeinen Abschirmungseffekte berücksichtigt werden.

Quantitativ kann der Absorptionsprozess mit Hilfe des Konzepts des Wirkungsquerschnitts beschrieben werden. Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma(E)$  ist definiert als die Zahl der angeregten Elektronen pro Zeiteinheit  $\Gamma_{i \rightarrow f}$  normiert auf den Photonfluss  $I_{Ph}$

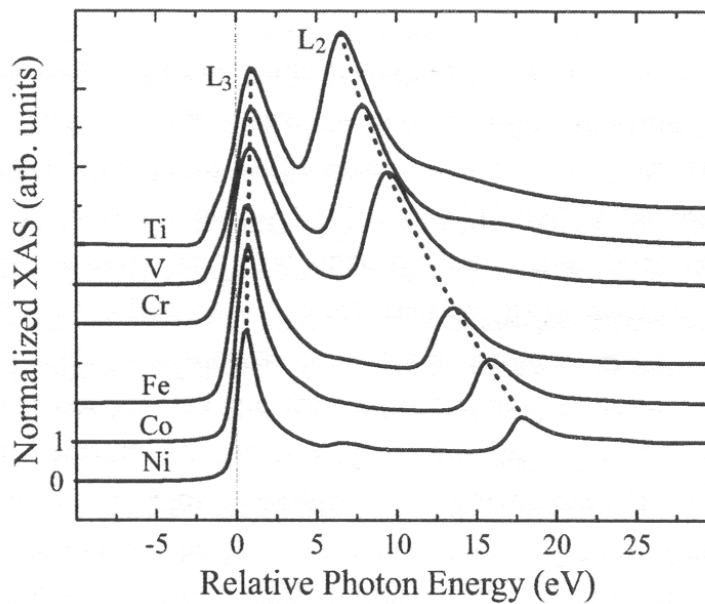
$$\sigma(E) = \frac{\Gamma_{i \rightarrow f}}{I_{Ph}} \quad . \quad (3.1)$$

Die Rate der von einem Ausgangszustand  $|i\rangle$  in einen Endzustand  $|f\rangle$  angeregten Elektronen  $\Gamma_{i \rightarrow f}$  ist nach Fermi's goldener Regel

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle f | \hat{D} | i \rangle \cdot \rho(E) \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad . \quad (3.2)$$

Hierbei ist  $\hat{D}$  der Dipoloperator, der die Störung durch die einfallenden Photonen beschreibt. Zwei Beiträge bestimmen hierbei die Übergangrate maßgeblich: das Matrixelement  $\langle f | \hat{D} | i \rangle$  sowie die unbesetzte Zustandsdichte  $\rho(E)$ .

Um den Wirkungsquerschnitt zu evaluieren ist eine Auswertung der Matrixelemente erforderlich. Hierfür ist eine genaue Beschreibung der Anfangs- sowie Endzustände notwendig. Für Übergangsmetallsysteme besitzt der Anfangszustand aufgrund der lokalisierten Zustände, vergleichbar mit denen freier Atome, klar definierte Quantenzahlen  $jm$ . Für den Endzustand lassen sich diese im Allgemeinen nicht mehr klar definieren. Bei der Anregung eines Elektrons werden die Restlichen aufgrund von Elektron-Elektron- und Elektron-Loch-Wechselwirkungen beeinflusst, und können nicht mehr unabhängig betrachtet werden. Diese so genannten Korrelationseffekte machen die Beschreibung dieses Prozesses kompliziert. Für schwach korrelierte Systeme, wie beispielsweise Systeme mit breitem Valenzband oder Kontinuumszustände, lassen sich im Bild der Einelektronennäherung unter Vernachlässigung der Elektron-Loch Wechselwirkung und der Abschirmungseffekte die Quantenzahlen der Endzustände definieren. Da aber das Einelektronenmodell gerade für Übergangsmetalle nicht uneingeschränkt gilt, ist diese Beschreibung nicht völlig korrekt. Daher



**Abbildung 3.2:** Absorptionsspektren der  $L_{2,3}$  Kanten von 3d- Übergangsmetallen. Die Kantensprünge sind zum Vergleich auf eins normiert und die gestrichelten Linien veranschaulichen die Änderung der Spin-Bahn-Aufspaltung für die verschiedenen Elemente. [148]

sind im Allgemeinen Korrelationseffekte in den Absorptionsspektren wiederzufinden. Die 3d-Übergangsmetalle zeigen hierbei ein intermediäres Verhalten zwischen starker und schwacher Korrelation. Gerade die frühen 3d-Übergangsmetalle (Ti, V, Cr) zeigen eine nicht verschwindende Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die eine Modifizierung der Einelektronennäherung erfordert. Experimentell äußern sich Korrelationseffekte für die 3d-Übergangsmetalle wie folgt. Abbildung 3.2 zeigt systematisch die Röntgenabsorptionsspektren der 3d-Übergangsmetalle. Man sieht in den Spektren eine Änderung des  $L_3/L_2$  Flächenverhältnisses, welches mit der Besetzungszahl der d-Zustände korreliert. Dieses Verhältnis ist für die „späten“ Übergangsmetalle Fe, Co, Ni nahe dem statistischen Verhältnis von 2:1, das seine Ursache in den Besetzungszahlen der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Niveaus hat. Des Weiteren verringert sich die Halbwertsbreite der  $2p_{3/2}$  Maxima mit steigender d-Besetzungszahl, während die der  $2p_{1/2}$  Maxima nahezu konstant bleibt. Mit steigender Kernladungszahl wird ein Anstieg der Spin-Bahn-Aufspaltung beobachtet. Für Eisen, Cobalt und Nickel sind die Maxima der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Absorption gut trennbar, für die Übergangsmetalle Titan, Vanadium und Chrom überlappen sie hingegen.

Diese experimentellen Befunde können im Wesentlichen auf drei Effekte zurückgeführt werden.

- Relativistische Effekte führen zu einer Änderung des  $L_3/L_2$  Verhältnisses, wobei die Fläche der  $L_3$  Resonanz größer wird [170].
- Elektron-Loch Korrelationseffekte führen zu einem Schieben der spektralen Gewichtung hin zur  $2p_{1/2}$  Kante ([148] und darin enthaltene Referenzen).

- Die Höhen der  $L_{2,3}$  Maxima ändern sich aufgrund von Unterschieden in der Lebensdauer der zugehörigen Rumpfflochzustände (Coster-Kronig Übergänge [148] und darin enthaltene Referenzen).

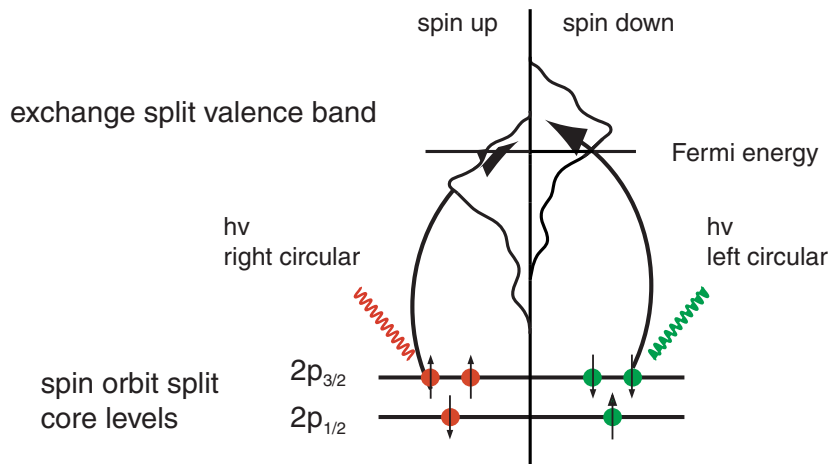
Gerade für die frühen 3d-Übergangsmetalle hat diese Änderung des statistischen  $L_3/L_2$  Flächenverhältnisses großen Einfluss auf die Gültigkeit und Anwendbarkeit der Summenregeln zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften, wie nachfolgend erläutert.

Die Auswertung der Matrixelemente führt unter Berücksichtigung der lokalisierten Grundzustandswellenfunktion zu den Dipolauswahlregeln. Für die 2p Rumpfniveaus der 3d-Übergangsmetalle können daher Übergänge in s- und d-artige Endzustände beobachtet werden (Selektion von Schalen). Allerdings überwiegen hierbei die Anregungen in d-artige Endzustände, da aufgrund der größeren Delokalisierung der s-artigen Zustände ein kleinerer Überlapp der Wellenfunktionen vorhanden ist. Rechnungen von Ebert et al. [39] ergeben hierbei einen Beitrag in s-artige Endzustände kleiner 5%. Für die 4f Lanthanide, hier am Beispiel des Gadoliniums (Grundzustand  $[\text{Ar}]4f^7 5d 6s^2$ ), sind Übergänge ausgehend von d-artigen Anfangszuständen (3d, 4d) vorwiegend in 4f Zustände möglich. Dies hat seine Ursache darin, dass die energetisch am nächsten gelegenen p-artigen Zustände die 6p-Orbitale sind. Aufgrund des großen Unterschieds in der Hauptquantenzahl ist das Matrixelement  $\langle 4d | \hat{D} | 6p \rangle$  signifikant größer als das Matrixelement  $\langle 4d | \hat{D} | 4f \rangle$  der 4d→4f Übergänge. Dasselbe Argument ist für die 3d→4f Übergänge anwendbar.

## 3.2 X-Ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD)

Die Nutzung von zirkular polarisierter Röntgenstrahlung zur Anregung ermöglicht die Gewinnung von Information über die magnetischen Grundzustandseigenschaften. Der Zirkulardichroismus wird im Folgenden am Beispiel der austauschaufgespaltenen Valenzbänder der 3d-Übergangsmetalle erläutert, für 4f Systeme liefert eine vergleichbare Argumentation die Erklärung des XMCD.

Bei der Nutzung von zirkular polarisierten Photonen, deren Helizität parallel zur Magnetisierungsrichtung der Probe orientiert ist, kann der Absorptionsprozess in einem Gedankenexperiment in einen Zweistufenprozess aufgeteilt werden [165, 166]. Die erste Stufe besteht aus der Absorption der einfallenden Photonen und der Generation von Elektronen, die zweite Stufe aus der Reabsorption der aus der Absorption resultierenden Elektronen in unbesetzte Zustände nahe der Fermienergie. Zunächst zum Absorptionsprozess: Die Photonen werden von den spin-bahn-aufgespaltenen  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Rumpfelektronen absorbiert. Zur Vereinfachung der Überlegung wird die Spin-Bahn-Aufspaltung der Rumpfniveaustände als Anfangszustandseffekt betrachtet. Das absorbierte zirkular polarisierte Photon überträgt seinen Bahndrehimpuls  $+\hbar$  oder  $-\hbar$  auf das gedachte Photoelektron. Das Vorzeichen des Bahndrehimpulses des Photons hängt von der Händigkeit der Strahlung ab. Im Folgenden wird die Konvention verwendet, welche rechtszirkular polarisierten Photonen den Bahndrehimpuls  $+\hbar$  zuordnet; andere Autoren verwenden teilweise eine andere Konventi-



**Abbildung 3.3:** Übersicht über den Absorptionsprozess in unbesetzten austauschungs-gespaltene Valenzzustände von Elektronen mit präferierter Spinrichtung am Beispiel der 3d-Übergangsmetallserie.

Anregung von p-Zustände	$ 1 \uparrow\rangle$	$ 1 \downarrow\rangle$	$ 0 \uparrow\rangle$	$ 0 \downarrow\rangle$	$ -1 \uparrow\rangle$	$ -1 \downarrow\rangle$
Anregung in d-Zustände	$ 2 \uparrow\rangle$	$ 2 \downarrow\rangle$	$ 1 \uparrow\rangle$	$ 1 \downarrow\rangle$	$ 0 \uparrow\rangle$	$ 0 \downarrow\rangle$
Anteil [%]	45	15	15	15	2.5	7.5

**Tabelle 3.1:** Prinzip der Spinpolarisation (Fano-Effekt) anhand einer Anregung mit rechtszirkular polarisierten Photonen ( $\Delta m_l = +1$ ,  $\Delta m_s = 0$ ) des  $2p_{3/2} \rightarrow 3d$  Übergangs. Elektronen in „spin-up“ Orientierung werden bevorzugt.

on. In dem Falle einer verschwindenden Spin-Bahn-Aufspaltung wird der Drehimpuls der Photonen ausschließlich an das Bahnmoment der Elektronen übertragen, da der Spin nicht an das elektrische Feld der Photonen koppelt. Ist hingegen die Spin-Bahn-Aufspaltung von Null verschieden, so sind die Zustände keine „reinen“ Spinzustände, und ein Teil des Bahndrehimpulses kann auf den Spin der Elektronen übertragen werden. Dieses Verhalten führt zu einer effektiven Spinpolarisation der gedachten Elektronen, welche unter dem Namen Fano Effekt bekannt ist [45, 46]. Tabelle 3.1 listet sämtliche, nach den Dipolauswahlregeln erlaubten, Übergänge mit den zugehörigen Anteilen im Spektrum für Anregung mit rechtszirkular polarisierten Photonen ( $+\hbar$ ) bei Anregung an der  $2p_{3/2}$  Kante auf. Addiert man diese Einzelbeiträge auf, so führt dieses zu einem Übergewicht an „spin-up“ Elektronen (62.5%) gegenüber den „spin-down“ Elektronen (37.5%). Bei Anregung der  $2p_{1/2}$  Kante ist die Spinpolarisation der Elektronen noch ausgeprägter, d.h. man findet 75% „spin-down“ Elektronen gegenüber 25% „spin-up“ Elektronen. Aufgrund der unterschiedlichen Kopplung des Spins an das Bahnmoment,  $(l+s)$  für den  $2p_{3/2}$  und  $(l-s)$  für den  $2p_{1/2}$  Zustand, ändert sich die Richtung der effektiven Spinpolarisation bei Anregung an der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Kante. Im zweiten Schritt kommen die magnetischen Eigenschaften der Probe zum tragen. Die Valenzzustände verhalten sich nun wie ein Detektor für Spin- und Bahnmomente. Die Quantisierungsachse des Detektors ist hierbei durch die Ma-



netisierungsrichtung der Probe festgelegt. Im Falle der 3d-Übergangsmetalle kann der Magnetismus mit Hilfe von austauschtaufgespaltenen Valenzbändern beschrieben werden, d.h. die Zustandsdichte der „spin-up“ Elektronen ist gegenüber der der „spin-down“ Elektronen energetisch verschoben, wie in Abbildung 3.3 illustriert. Einerseits ist die Übergangswahrscheinlichkeit nach Fermi’s goldener Regel, siehe Gleichung 3.2, proportional zur unbesetzten Zustandsdichte und andererseits wird mit Elektronen einer präferierten Spinrichtung angeregt. Daher wird eine unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeit für Elektronen mit „spin-down“ und „spin-up“ Orientierungen, d.h. für die Anregung mit rechts- bzw. linkszirkular polarisierter Strahlung, erwartet. Die Valenzzustände fungieren hierbei als Spindetektor, wobei die Eigenschaften der unbesetzten Zustände untersucht werden.

Aus den XMCD Spektren können aber nicht nur Informationen über die Spinmomente der Valenzzustände, sondern auch über deren Bahnmomente gewonnen werden. Da mit zirkular polarisierten Photonen angeregt wird, sind nur Übergänge von  $\Delta m_l = +1$  oder  $\Delta m_l = -1$ , abhängig von der Helizität der einfallenden Strahlung, erlaubt (siehe Tabelle 3.1). Sind nun Zustände mit Bahndrehimpulsquantenzahlen  $\pm m_l$  ungleich besetzt, so folgen hieraus Unterschiede in der Absorption bei der Anregung mit Photonen unterschiedlicher Helizität.

Um diese Effekte in der Spin- und Bahnmagnetisierung zu visualisieren, werden für die Auswertung der Daten Differenzspektren  $I^+ - I^-$  aus den Spektren der beiden Photonhelizitäten gebildet.

### 3.2.1 Summenregeln zur Extraktion der magnetischen Momente

Mit Hilfe der Summenregeln lassen sich unter gewissen Annahmen die magnetischen Spin- und Bahnmomente aus den Spektren gemessen mit positiver und negativer Photonenhelizität extrahieren. Hierfür ist eine parallele Orientierung zwischen Magnetisierung der Probe und Helizität der Photonen erforderlich. Die Summenregeln wurden erstmals von Thole und Carra et al. [23, 169] im Bild lokalisierter Zustände freier Atome hergeleitet. Die Anwendung dieser Regeln auf metallische Systeme, d.h. den itineranten Magnetismus delokalisierte Valenzzustände, wurde erstmals von Guo [61] hergeleitet. Er bestimmte die Summenregeln unter denselben Näherungen wie Thole und Carra et al. mit Hilfe von ab-initio spin-polarisierter relativistischer „multiple-scattering“ Theorie, welche gerade metallische Systeme gut beschreibt. Zur Anwendung der Summenregeln wird eine Anregung von Elektronen der spin-bahnaufgespaltenen Rumpfniveaustände  $j^\pm = c \pm \frac{1}{2}$  in Valenzzustände  $l = c \pm 1$ , besetzt mit  $n$  Elektronen benötigt. Hierbei stehen  $c$  und  $l$  für die Bahndrehimpulsquantenzahlen der Rumpfniveau- und Valenzzustände und  $n$  für die Besetzungszahl der  $l$ -Schale im Grundzustand. Die Summenregeln haben hierbei ausschließlich Gültigkeit bei Übergängen von reinen Anfangszuständen  $c^{4c+2}l^n$  in reine Endzustände  $c^{4c+1}l^{n+1}$ , d.h. Konfigurationswechselwirkungen werden nicht berücksichtigt (siehe unten). Für die Bahnmomente  $m_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \langle L_z \rangle$  ergibt sich entlang der Quantisierungsachse  $z$  die

Grundzustandserwartungswerte  $\langle L_z \rangle / \hbar$  pro Lochzustand zu

$$\frac{1}{N} \int_{j^+ + j^-} (I^+ - I^-) dE = \frac{1}{2} \frac{l(l+1) + 2 - c(c+1)}{l(l+1)(4l+2-n)} \langle L_z \rangle \quad (3.3)$$

mit

$$N = \int_{j^+ + j^-} (I^+ + I^0 + I^-) dE \quad (3.4)$$

dem Integral über den unpolarisierten Wirkungsquerschnitt. Dieser setzt sich aus den Spektren gemessen mit zirkularer Polarisation ( $I^+$ ,  $I^-$ ), deren Helizität parallel zur Magnetisierung ausgerichtet ist, sowie einem Spektrum gemessen mit linearer Polarisation dessen  $\vec{E}$ -Vektor parallel zur Magnetisierungsrichtung orientiert ist, zusammen. Der Ausdruck  $N$  ist gleich der Zahl der unbesetzten Zustände im Anfangszustand und daher ergibt sich aus 3.3 das Bahnmoment pro Lochzustand. Diese Summenregel 3.3 beinhaltet den Ausdruck  $4l+2-n$ , welcher gerade gleich der Anzahl unbesetzter Zustände im Valenzband  $n_h$  gesetzt werden kann.

Für die Spinmomente  $m_S = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \langle S_z \rangle$  ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Grundzustandserwartungswert  $\langle S_z \rangle / \hbar$  pro Lochzustand des Spins, dem magnetischen Dipoloperator  $\langle T_z \rangle / \hbar$  und den gemessenen Spektren zu

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \left\{ \int_{j^+} (I^+ - I^-) dE - \frac{(c+1)}{c} \int_{j^-} (I^+ - I^-) dE \right\} = & \quad (3.5) \\ & \frac{l(l+1) - 2 - c(c+1)}{3c(4l+2-n)} \langle S_z \rangle + \\ & \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6lc(l+1)(4l+2-n)} \langle T_z \rangle . \end{aligned}$$

Der magnetische Dipoloperator  $\vec{T}_z$  ist definiert durch

$$\vec{T} = \vec{S} - 3\hat{r}(\hat{r} \cdot \vec{S}) \quad (3.6)$$

Dieser steht für die Asphärizität der Ladungsverteilung der Valenzzustände  $l$ , d.h. er ist ein Maß für die intraatomare Verzerrung der Spinverteilung. Er hat seine Ursache in der Spin-Bahn Wechselwirkung bzw. in Kristallfeldeffekten. In der Entwicklung der Magnetisierung nach Multipolmomenten der Spinverteilung beschreibt  $\langle S_z \rangle$  den Monopolterm und  $\langle T_z \rangle$  den Dipolterm. Anschaulich hingegen handelt es sich um Dipol- bzw. Quadrupolbeiträge.

Wertet man die Koeffizienten in den Summenregeln aus, so findet man für die  $2p \rightarrow 3d$  Übergänge der  $3d$ -Übergangsmetalle

$$\langle L_z \rangle = 2 \cdot n_h \cdot \hbar \cdot \frac{\int_{L_3+L_2} (I^+ - I^-) dE}{\int_{L_3+L_2} (I^+ + I^0 + I^-) dE} \quad (3.7)$$

$$\langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \cdot \langle T_z \rangle = \frac{3}{2} \cdot n_h \cdot \hbar \cdot \frac{\int_{L_3} (I^+ - I^-) dE - 2 \cdot \int_{L_2} (I^+ - I^-) dE}{\int_{L_3+L_2} (I^+ + I^0 + I^-) dE} \quad (3.8)$$

unter Verwendung der Zahl der d-Löcher  $n_h = (4l + 2 - n)$ . Für die Anregung von  $3d \rightarrow 4f$  Übergängen der Lanthanide ergibt sich

$$\langle L_z \rangle = 3 \cdot n_h \cdot \hbar \cdot \frac{\int_{M_5+M_4} (I^+ - I^-) dE}{\int_{M_5+M_4} (I^+ + I^0 + I^-) dE} \quad (3.9)$$

$$\langle S_z \rangle + 4 \cdot \langle T_z \rangle = \frac{3}{2} \cdot n_h \cdot \hbar \cdot \frac{2 \cdot \int_{M_5} (I^+ - I^-) dE - 3 \cdot \int_{M_4} (I^+ - I^-) dE}{\int_{M_5+M_4} (I^+ + I^0 + I^-) dE} \quad (3.10)$$

wobei  $n_h = (4l + 2 - n)$  hier die Zahl der unbesetzten  $4f$  Zustände darstellt. Aus diesen Gleichungen kann nun für die unterschiedlichen Systeme die Gesamtmagnetisierung bestehend aus Spin- und Bahnmagnetismus nach

$$m_{ges} = m_S + m_L = 2 \cdot \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \left( \langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle \right) + \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \langle L_z \rangle \quad (3.11)$$

für  $3d$ -Übergangsmetallsysteme und nach

$$m_{ges} = m_S + m_L = 2 \cdot \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \left( \langle S_z \rangle + 4 \cdot \langle T_z \rangle \right) + \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \langle L_z \rangle \quad (3.12)$$

für die  $4f$  Lanthanide berechnet werden.

Die Summenregeln wurden einige Annahmen und Näherungen hergeleitet, die nachfolgend erläutert werden. Desweiteren ergeben sich in der praktischen Anwendung Probleme und Fragestellungen, die der Klärung bedürfen. Im Folgenden werden diese Punkte erläutert und diskutiert.

Die Herleitung der Summenregeln beinhaltet die Annahme der Konstanz der radialen Dipolmatrixelemente mit der Energie. Tatsächlich zeigen sie aber eine Abhängigkeit von der Photonenenergie [7, 185], da Übergänge in unterschiedliche energetische Punkte des Valenzbands unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten besitzen können. Rechnungen an Nickel von Wu et al. [192] zeigen einen linearen Anstieg des Radialmatrixelements um 30% bei Anregung vom unteren bis zum oberen Rand des Valenzbandes. Zusätzlich zeigt sich hierbei eine Abhängigkeit der Spin-Bahn-Aufspaltung vom Radialmatrixelement. Da das Bahnmoment proportional zur Spin-Bahn-Aufspaltung ist, zeigt sich, dass dieser Effekt nahezu keinen Einfluss auf die Bestimmung der Bahnmomente hat. Im Gegensatz hierzu hat die Annahme der Konstanz der Radialmatrixelemente einen Einfluss auf die Gültigkeit der Spinsummenregel 3.5 [3, 179] und ein systematischer Fehler ist in deren Anwendung impliziert. Bei der Anwendung auf Lanthanide ist der Effekt der Energieabhängigkeit des radialen Dipolmatrixelements nicht relevant, da aufgrund der starken Lokalisierung der  $f$ -Schale dessen Bandbreite klein, und daher die Energieabhängigkeit des radialen Matrixelements unbedeutend ist [179].

Desweiteren wurde bei der Herleitung der Summenregeln die Vollständigkeitsrelation verwendet, daher sollte bei der Flächenbestimmung über alle Endzustände einer Symmetrie integriert werden. Die Wahl, und die damit verbundene Einschränkung, von Grenzen bei der Integration der Flächen in den Differenz- und Summenspektren führt daher zu einem systematischen Fehler. Für Spektren, deren Asymmetrie schnell gegen Null geht ist dieser aber vergleichsweise gering.

Der magnetische Dipolterm  $\langle T_z \rangle$  in der Summenregel der Spinnomente (Gleichung 3.5) beschreibt die Abweichung der Spinverteilung von einer sphärischen Symmetrie. In einer Ladungsverteilung mit verschwindendem Quadrupolmoment, beispielsweise in kubischen Systemen, kann  $\langle T_z \rangle$  vernachlässigt werden [192]. Für kleine deponierte Cluster ist dieser hingegen nicht zu vernachlässigen, was u.a. eine Studie an kleinen deponierten Eisenclustern zeigt [83,87,88]. Mit den Summenregeln können daher ausschließlich Informationen über  $\langle S_z \rangle + \frac{7}{2}\langle T_z \rangle$  gewonnen werden. Der Beitrag des Dipoloperators kann hierbei über Rechnungen abgeschätzt werden.

Häufig wird zur Bestimmung des Integrals des isotropen Spektrums  $\int_{j^+j^-} (I^+ + I^0 + I^-) dE$  das Spektrum  $I^0$  mit linearer Polarisation der Photonen nicht gemessen [3, 179]. Stattdessen wird die Näherung  $\frac{3}{2} \cdot \int_{j^+j^-} (I^+ + I^-) dE$  genutzt [3,179], welche für Systeme isotroper Ladungsverteilung gut funktioniert. Für stark anisotrope Systeme, wie beispielsweise kleine deponierte Cluster, wird hingegen ein Unterschied in der Zahl der Löcher parallel und senkrecht zur Substratoberfläche erwartet [156] und die Zusammensetzung des  $I^0$  Spektrums aus den mit zirkularer Helizität gemessenen Spektren ist nicht ideal.

Die Zahl der Löcher  $n_h$  ist häufig eine Größe, die nicht mit hoher Genauigkeit bekannt ist. Gerade für niederdimensionale Systeme ist eine Änderung dieser gegenüber dem Festkörper oder freien Atomen beobachtet worden [156]. Für kleine deponierte Cluster wird nur eine kleine bis verschwindende Änderung der Besetzungszahl im Valenzband erwartet [14], hingegen wird der absolute Wert mit einem gewissen Fehler behaftet sein, wie die Bestimmung dieser an ultradünnen Nickelschichten [156] zeigen. Daher ist das magnetische Moment pro Lochzustand eine Größe, die eine größere Aussagekraft besitzt.

Zur Minimierung der Annahmen in der Bestimmung von magnetischen Momenten mit den Summenregeln kann statt den absoluten Momenten das Verhältnis von Bahn- zu Spinnomente angegeben werden. Am Beispiel der Summenregeln für die 3d-Übergangsmetalle ergibt sich direkt aus Gleichung 3.7 und 3.8.

$$\frac{m_L}{m_S} = \frac{2}{3} \frac{\int_{L_3+L_2} (I^+ - I^-) dE}{\int_{L_3} (I^+ - I^-) dE - 2 \cdot \int_{L_2} (I^+ - I^-) dE} \quad . \quad (3.13)$$

Dieser Quotient ist unabhängig von der Zahl der unbesetzten Zustände  $n_h$ , dem isotropen Spektrum  $(I^+ + I^0 + I^-)$  sowie der Korrektur der unvollständigen Polarisation der Photonen. Daher entfallen einige der Fehlerquellen und die Werte für das Verhältnis von  $m_L/m_S$  können mit einer vergleichsweise hohen Genauigkeit angegeben werden.

Die Summenregeln in ihrer allgemeinen Form (Gleichung 3.3 und 3.5) beschreiben, die nun folgende Diskussion auf die 3d-Übergangsmetalle beschränkend, einerseits 2p $\rightarrow$ 3d ( $l = c + 1$ ) sowie 2p $\rightarrow$ 4s ( $l = c - 1$ ) Übergänge, wobei sich die Vorfaktoren der  $\langle L_z \rangle$ ,  $\langle S_z \rangle$  und  $\langle T_z \rangle$  für diese unterscheiden. Eine Mischung der ( $l = c \pm 1$ ) Übergänge verhindert die Anwendbarkeit der Summenregeln, da sich diese in den Spektren nicht trennen lassen. Eine Anwendung der Summenregeln ist hingegen möglich, wenn die Intensität der Anregung des  $l = c + 1$  Kanals diejenige des  $l = c - 1$  Kanals deutlich übersteigt. Der Vergleich der Matrixelemente

$|\langle 4s|r|2p \rangle|^2 / |\langle 3d|r|2p \rangle|^2 < 0.05$  [39, 179] ergibt einen vernachlässigbaren Anteil der Übergangswahrscheinlichkeit in 4s Zustände und die Summenregeln können angewendet werden. In der Auswertung der Spektren, siehe Appendix A, wird eine Stufenfunktion an die Summenspektren angepasst, so dass der wesentliche Anteil der ohnehin geringen Anregung in 4s Zustände aus den Spektren subtrahiert wird und nur Beiträge in 3d-Endzustände verbleiben.

Zur Anwendung der Summenregeln auf die Spektren ist es notwendig, die Beiträge der  $j_{\pm}$ -Kanten zu trennen, d.h. es müssen klar definierbare Quantenzahlen  $jm$  vorliegen. Da bei der Herleitung als Anfangs- und Endzustände reine Konfigurationen  $c^{4l+2}l^n$  und  $c^{4l+1}l^{n+1}$  angenommen wurden, wurden Konfigurationswechselwirkungen nicht berücksichtigt [23, 169]. Für die frühen 3d-Übergangsmetalle ist die Spin-Bahn-Aufspaltung vergleichsweise gering und insbesondere kleiner als die Linienbreite, so dass die  $L_{2,3}$  Maxima überlappen. Daher ist die Anwendung der Summenregeln auf Spektren dieser Elemente nur eingeschränkt möglich, da die beiden Beiträge nicht getrennt werden können.

Korrelationseffekte [51, 201] führen zu einer Änderung des statistischen  $L_3/L_2$  Verhältnisses gerade bei den frühen 3d-Übergangsmetallen. Daher verlieren die Summenregeln, insbesondere die Spinsummenregel, ihre Gültigkeit. Der Einfluss der Korrelationseffekte auf die Gültigkeit der Summenregeln wurde von Scherz in seiner Dissertation ausführlich untersucht, und im nächsten Abschnitt werden u.a. dessen Ergebnisse genutzt, um die Summenregeln für das 3d-Übergangselement Chrom zu kalibrieren.

Bei Messungen an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation ist der Anteil an zirkular polarisierten Photonen am Gesamtfluss der vom Undulator erzeugten Strahlung in der Regel kleiner 1. Dennoch ist dieser typischerweise über einen weiten Energiebereich konstant, so dass bei der Anwendung der Summenregeln ein Korrekturfaktor zur Skalierung der Flächenintegrale der Differenzspektren ausreicht und den Polarisationsgrad der einfallenden Strahlung in die Summenregeln zu integrieren.

Frühere Arbeiten von Lau et al. [83, 87, 88] zeigen bei der Anwendung der Summenregeln auf Spektren gemessen im TEY und PEY keinen fundamentalen Unterschied in den bestimmten Werten. Dieses Ergebnis ist die Grundlage für die nahezu ausschließliche Messung der Daten im TEY in der vorliegenden Arbeit.

Die Bestimmung der absoluten magnetischen Momente ist mit einem Fehler behaftet, hingegen ist der Vergleich der Werte innerhalb einer Messserie von deutlich größerer Aussagekraft, da für die Bestimmung der einzelnen Punkte jeweils dieselben systematischen Fehler gemacht werden (siehe Kapitel 6 bis 9).

Die Gültigkeit der Summenregeln [25, 192, 194] wurde aus dem Vergleich von Experiment und Rechnungen für die Ferromagnete Eisen, Kobalt und Nickel bestimmt. Hierzu wurden Ergebnisse spin-polarisierter relativistischer ab initio Bandstrukturrechnungen mit den Resultaten der Anwendung der Summenregeln auf gemessenen Spektren verglichen [61, 62]. Hierbei zeigt sich für die Summenregel der Bahnmomente eine gute Übereinstimmung (Abweichung  $\sim 10\%$ ), hingegen differieren die Werte der Spinnomente zwischen 15% und 40% für Eisen und Nickel. Die Ursache dieser Unterschiede liegt in der Wahl der Integrationsgrenzen und der Bestimmung der

Zahl der unbesetzten Zustände  $n_h$ , siehe oben. Daher ergibt das Verhältnis von Bahn zu Spinnmomenten vergleichsweise gut übereinstimmende Ergebnisse mit denen der Rechnungen (Abweichung  $\sim 10\%$ ).

Die Anwendung der Summenregeln auf die frühen 3d-Übergangsmetalle, wie beispielsweise Titan und Vanadium, ist aufgrund der Korrelationseffekte schwierig. Eine Abweichung der experimentell gewonnenen Spinnmomente im Bereich 80% [148] veranschaulichen die Schwierigkeiten.

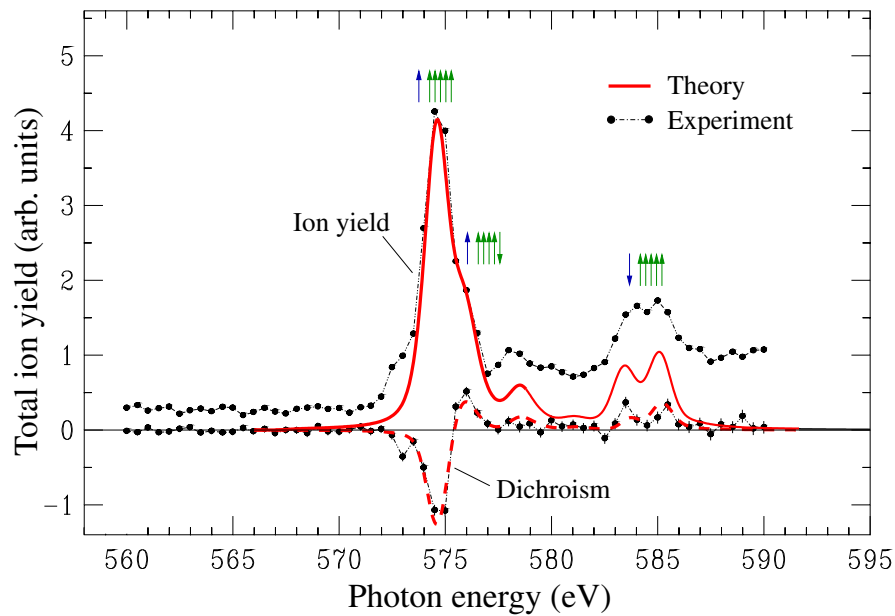
### 3.2.2 Korrektur der Summenregeln für das Übergangsmetall Chrom

Wie zuvor erwähnt ist die Gültigkeit der Summenregeln für die Übergangsmetalle Fe, Co und Ni verifiziert. Die frühen Übergangsmetalle, in diesem Abschnitt wird die Diskussion auf Chrom beschränkt, zeigen hingegen große Abweichungen bei der Anwendung der Summenregeln. Im Allgemeinen ist das Vorhandensein einer Asymmetrie an den  $L_{2,3}$  Absorptionskanten Beweis für die Anwesenheit eines magnetischen Moments, aber die Bestimmung der Spin- und Bahnmomente ergibt für Chrom nicht die tatsächlichen Momente. Dies hat verschiedene Ursachen. Einerseits ist es schwierig die Beiträge der  $L_3$  und  $L_2$  Maxima zu trennen um die Flächen für die Anwendung der Spinsummenregel zu integrieren. Andererseits weicht das statistische Flächenverhältnis der  $L_{2,3}$  Kanten von dem idealen 2:1 Verhältnis aufgrund von Korrelationseffekten ab.

Scherz et al. [148] untersuchten die Gültigkeit der Summenregeln u.a. für Chrom. Im Unterschied zu der integralen Bestimmung der Momente wird hierbei die spektrale Form des zirkularen Dichroismus ausgenutzt. Der zirkulare Dichroismus reflektiert die spinabhängige Bandstruktur in Abhängigkeit der Energie, daher können die magnetischen Momente aus der Struktur der Spektren gewonnen werden. Dies wird durch einen Vergleich der experimentellen Spektren mit Rechnungen durchgeführt. Hierzu werden voll relativistische spin-polarisierte Korringa-Kohn-Rostocker Greenfunktions Methoden (SPR-KKR) Rechnungen verwendet. Diese Methode nutzt hierbei die Näherung unabhängiger Teilchen. Aus dem Vergleich dieser Ergebnisse mit experimentellen Daten kann die Abweichung der Summenregeln von den tatsächlichen Momenten bestimmt und zu deren Kalibrierung verwendet werden.

Die Trennung der  $L_{2,3}$  Beiträge in den experimentellen XMCD Spektren haben Scherz et al. [148] durch die Wahl der Integrationsgrenze beim Ansatz des  $L_2$  Maxima festgelegt. Durch diese Trennung der  $L_{2,3}$  Beiträge reduzieren sich die Spinnmomente bei Anwendung der Summenregeln um etwa 15% [148]. Um die Korrektur von Scherz et al. auf die Daten der vorliegenden Arbeit anwenden zu können, wurden die Integrationsgrenzen zur Trennung der Maxima in das Minimum zwischen den  $L_{2,3}$  Maxima gelegt, siehe Anhang A.

Der Vergleich der Rechnungen mit den experimentellen Befunden bestätigt zunächst die Gültigkeit der Summenregeln für die späten 3d-Übergangsmetalle Fe, Co und Ni. Desweiteren ergibt sich ein stark verringertes Spinnmoment aus der Anwendung der



**Abbildung 3.4:** MCD Spektren freier polarisierter Chromatome [135]. Gepunktete Linien sind experimentelle Spektren, durchgezogene Linien Rechnungen. Das untere Spektrum ist das Ergebnis des MCD, die Obere das Spektrum unpolarisierter Atome. Eine große Ähnlichkeit mit festkörperähnlichen Spektren dünner Schichten und Nanostrukturen ist offensichtlich.

Spinsummenregel für Chrom

$$\frac{\mu}{\mu_{\text{exp}}} = 2.1 \pm 0.2 \quad . \quad (3.14)$$

Mit einer Skalierung der in dieser Arbeit gefundenen Spinmomente um den Faktor aus Gleichung 3.14 kann nun auf die tatsächlichen Spinmomente rückgeschlossen werden. Im Unterschied zu den Spinmomenten werden die Bahnmomente von den Summenregeln vergleichsweise gut beschrieben. Es findet sich eine Abweichung gegenüber den Werten der Spektren, welche kleiner 20% ist.

Neben der Kalibration der Spinsummenregel über die Rechnungen von Scherz et al. ist es möglich, diese mit Hilfe von Messungen an freien Chromatomen durchzuführen. Freie Chromatome besitzen eine Grundzustandskonfiguration von  $[\text{Ar}]3d^54s^1\ ^7S_3$ . Die fünf d-Elektronen koppeln zu einem Gesamtspinmoment von  $5\mu_B$  und einem Bahnmoment von  $0\mu_B$ . Das 4s Elektron trägt zum Spinmoment mit  $1\mu_B$  und zum Bahnmoment mit  $0\mu_B$  bei, so dass man insgesamt ein Spinmoment von  $6\mu_B$  und ein Bahnmoment von  $0\mu_B$  erhält. XMCD Messungen an polarisierten freien Chromatomen wurden von Prümper et al. [135] durchgeführt und die Spektren sind in Abbildung 3.4 abgebildet. Die freien Atome wurden in einem Magnetfeld mit Hilfe eines Laserfeldes polarisiert. Anschließend wurde der  $2p \rightarrow 3d$  Übergang spektroskopiert; die Absorption wurde über die  $\text{Cr}^{n+}$  Ionenausbeute gemessen. In den Differenz- und Summenspektren in Abbildung 3.4 sind klar die  $L_3$  und  $L_2$  Beiträge zu sehen. Die Struktur der Differenz- und Summenspektren ist qualitativ vergleichbar mit der

dünnen Filme oder von Nanostrukturen. Die in der Abbildung gezeigten Theoriespektren wurden mit relativistischen Hartree-Fock Rechnungen (Cowan Code mit „extended Fano theory“) durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des Experiments und der Rechnungen ist in [135] zu finden.

Mit der Anwendung der Spinsummenregel auf die Spektren der freien Atome kann man nun direkt auf deren Gültigkeit schließen, bzw. einen Korrekturfaktor ableiten, da das Grundzustandsspinmoment leicht mit Hilfe der Hundschens Regeln bestimmt werden kann. Aufgrund der bevorzugten Anregung in unbesetzte 3d-Zustände, gegenüber der Anregung in 4s Zustände (siehe oben), wird ein Spinmoment von  $5\mu_B$  erwartet. Die Anwendung der Summenregel auf das Theoriespektrum aus Abbildung 3.4 ergibt ein Spinmoment von  $2.4\mu_B$ . Daraus folgt ein Korrekturfaktor in Höhe von

$$\frac{\mu}{\mu_{\text{exp}}} = 2.1 \quad (3.15)$$

für die Werte der Spinsummenregel. Die Anwendung auf das experimentelle Spektrum ist aufgrund des Verlaufs des Hintergrundes und der ungenügenden Statistik der Spektren schwierig. Die Ergebnisse aus dem Theoriespektrum sind hingegen aussagekräftig, da diese das experimentelle Spektrum gut reproduzieren [135]. Der Vergleich der Korrekturfaktoren von Scherz et al. und der aus den Spektren der freien Atome gewonnenen stimmen überraschend gut überein. Diese Übereinstimmung ist per se nicht zu erwarten, da unterschiedliche Modelle den Korrekturfaktoren zugrunde liegen. Aufgrund der hohen Übereinstimmung der Korrekturfaktoren 3.14 und 3.15 werden diese zur Skalierung der magnetischen Momente der Chromcluster, siehe Kapitel 8, verwendet.



## Kapitel 4

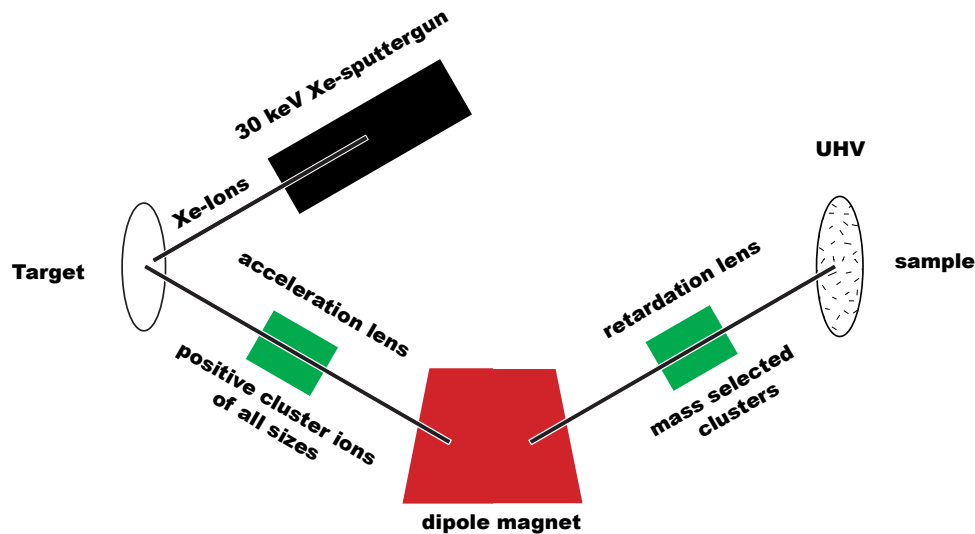
# Experimenteller Aufbau und Grundlagen der Experimente

Das Ziel der Experimente ist die größenabhängige Messung der magnetischen Eigenschaften von Chrom- und Gadoliniumclustern. Zur Ausrichtung der magnetischen Momente der Cluster werden diese auf magnetische Substrate aufgebracht. Hierzu wird eine senkrecht zur Substratoberfläche orientierte Magnetisierungsrichtung des Substrats genutzt, um die Helizität der einfallenden Photonen parallel zu Letzterer auszurichten. Um dies zu erreichen, werden ultradünne Eisen- und Nickelschichten, auf einem Cu(100) Einkristall aufgebracht, als Substrat verwendet. Daher ist die Cluster-Substrat Wechselwirkung ein dominierender Faktor bei der Interpretation der Messergebnisse. Die Cluster werden mit einer Sputterquelle erzeugt; zur Deposition wird ein „Soft-Landing“ Verfahren zum fragmentationsfreien Aufbringen der Cluster verwendet.

In Abschnitt 4.1 ist der experimentelle Aufbau erläutert, gefolgt von den Grundlagen der Clustererzeugung, der Deposition in Edelgasfilme sowie von den (magnetischen) Eigenschaften der Fe/Cu(100) bzw. Ni/Cu(100) Substrate. Die Beschreibung der Probenpräparation, in der die einzelnen Präparationsschritte für die Präparationen während der Messzeiten erläutert werden, folgt im letzten Abschnitt.

### 4.1 Experimenteller Aufbau

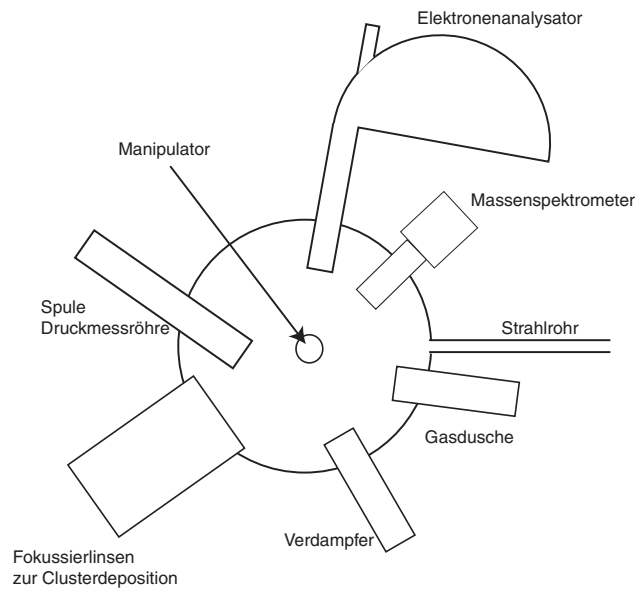
Das Ziel, die magnetischen Eigenschaften deponierter Übergangsmetalcluster zu messen, erfordert einen experimentellen Aufbau, der anschaulich in drei Teile zerlegbar ist. Der erste Teil beinhaltet die Clustererzeugung, welche in der vorliegenden Arbeit durch Sputtern mit hochenergetischen Edelgasionen erzeugt werden. Im zweiten Teil werden die Cluster einer Größe ausgewählt und von den Restlichen mit Hilfe eines magnetisches Dipolfeldes getrennt. Der dritte Teil erfordert eine Kammer, die verschiedene Präparations- sowie Untersuchungsmethoden ermöglicht: die Spektroskopiekammer. Der gesamte Aufbau der Apparatur ist schematisch in Abbildung 4.1 zu sehen. Da an den Aufbau aufgrund der Messreisen zu verschiedenen Synchrotronstrahlungsquellen hohe Anforderungen an dessen Flexibilität bestehen, kann dieser



**Abbildung 4.1:** Experimenteller Aufbau. Die drei Teile der Kammer sind in der schematischen Zeichnung ersichtlich: die Sputterkammer der Clustererzeugung, der Magnet zur Trennung der Clustergrößen sowie die Spektroskopiekammer, in der die Messungen durchgeführt werden.

zum Transport in die gerade erläuterten drei Teile zerlegt werden. Der gesamte Aufbau ist hierzu für einfachen Transport optimiert. Nachfolgend werden diese drei Teile, d.h. die Sputter-, Magnet- und Spektroskopiekammer beschrieben. Detaillierte Beschreibungen des Aufbaus und der Leistungsfähigkeit der Clusterquelle sind bereits in [40, 83, 84] zu finden und daher wird an dieser Stelle nur ein kurzer Abriss über die Clusterapparatur und deren Möglichkeiten gegeben.

Die Cluster werden durch Erosion von amorphem Clustermaterial erzeugt. Hierzu werden hochenergetische  $\text{Xe}^+$  Ionen auf das hochreine Clustermaterial geschossen und dabei Cluster ausgelöst (siehe auch nachfolgenden Abschnitt 4.2). Für die durchgeführten Experimente wurde das Edelgas Xenon zum Sputtern verwendet, um chemische Reaktionen mit den erzeugten Clustern und der Metalloberfläche zu vermeiden und gleichzeitig eine hohe Energie (Masse) zu transportieren. Hohe Clusterausbeuten stehen bei Energien der Xenonionen bis zu 30keV und Stromdichten von bis zu  $60\mu\text{A}/\text{mm}^2$  zur Verfügung. Der Ionenstrom des Xenons wird durch eine kommerziell erwerbliche Gasentladungsquelle (ATOMICA), eine modifizierte Nietenquelle, erzeugt. Vor dem Auftreffen der Ionen auf das Clustermaterial wird der Ionenstrahl elektrostatisch auf eine Fläche kleiner  $1\text{mm}^2$  fokussiert, um aufgrund hoher Stromdichten eine hohe Dichte an Clustern zu generieren. Mit dieser Clusterquelle kann eine Ausbeute von  $N_{\text{Cu}}/N_{\text{Xe}} = 23$  für polykristallines Kupfer erreicht werden. Da die Cluster nicht nachionisiert werden, können nur die positiv geladenen Cluster, deren Anteil bei  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$  [159] liegt, für die Experimente genutzt werden. Mit Hilfe eines elektrostatischen Linsensystems wird ein kollimierter Clusterstrahl mit einer kinetischen Energie von 500eV und einem Durchmesser von etwa 3cm



**Abbildung 4.2:** Schematischer Aufbau der Spektroskopiekammer.

erzeugt; negativ geladene und neutrale Cluster gehen hierbei verloren. Dieser Clusterstrahl besteht aus Clustern aller Größen, die anschließend getrennt werden. Zur Optimierung und Strahldiagnose ist ein Ionendetektor vorhanden, mit dessen Hilfe die Justage optimiert werden kann. Um Oxidation und Verunreinigung reaktiver Cluster zu vermeiden findet der Sputterprozess im Hochvakuum bei einem Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar statt, der  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar während des Sputterns nicht übersteigt.

Zur Trennung der unterschiedlichen Clustergrößen wird der Clusterionenstrahl in einem magnetischen Dipolfeld abgelenkt. Dabei bewegen sich die Ionen in Kreisbahnen, und Massen

$$m = \frac{e^2 \cdot B^2 \cdot r^2}{2 \cdot E_{kin}} = \frac{e \cdot r^2}{2 \cdot U_{acc}} \cdot B^2 = k \cdot B^2 \quad (4.1)$$

werden abhängig von der Feldstärke des Magnetfelds nach Gleichung 4.1 ausgewählt. Das Magnetfeld wird von einem Sektormagneten mit einer maximalen Feldstärke von 0.55T erzeugt, der astigmatisch korrigiert ist und doppelt fokussiert. Aufgrund seiner Achromatizität werden auch Ionen, die aufgrund einer Energie- bzw. Impulsschärfe nicht auf dem Sollradius liegen doppelt fokussiert, um bei einem leichten Misalignment zwischen Magnet und Bremslinse noch eine gute Fokussierung der Ionen zu erreichen. Der Magnet wird mit Stromstärken im Bereich 0-120A betrieben, und kann mit einer Genauigkeit von  $20\mu\text{T}$  gesteuert werden. Daraus resultiert eine Massenauflösung von  $m/\Delta m = 60$ , und die Trennung der  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$  Isotope für Monomere und Dimere konnte gezeigt werden [84]. Die gesamte Ionenoptik ist so konzipiert, dass der Xenonspot von der Sputterquelle idealerweise unverzerrt auf das Substrat abgebildet wird. Daher ist eine sorgfältige Fokussierung des Primärionenstrahls des Xenons unabdingbar, um die für die Deposition notwendigen Clusterstromdichten während der Präparation zu erreichen.

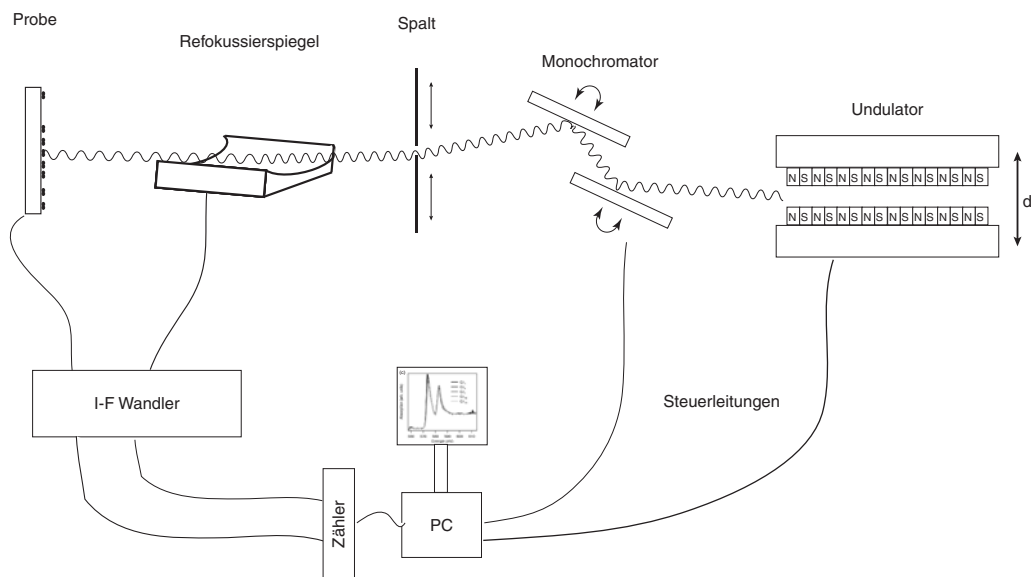
Gerät	Hersteller
Sputtern	Omikron ISE-10
Restgasanalyse	Balzers Quadstar 422
Gaseinlasssystem	Eigenbau
Spule	Eigenbau
Druckmessröhre	AML
Metallverdampfer	Eigenbau
Kristallwaage	Inficon XTM/2
Röntgenröhre	SPECS CCX-50
Elektronenanalysator	Scienta SES 100
LEED/Auger Analysator	SPECS ErLEED

**Tabelle 4.1:** Geräte der Spektroskopiekammer zur Oberflächenpräparation und Analyse.

Massenspektren können durch Variation des Magnetfeldes bei gleichzeitigem Messen des Clusterstroms gewonnen werden. Stromdichten der Cluster im Bereich  $10pA/mm^2$  bis  $5nA/mm^2$  können mit diesem Aufbau, abhängig von Element und Größe der Cluster, erzeugt werden. Mehrfach geladene Cluster sind für die meisten Elemente unterhalb der Nachweisschwelle, daher ist bei Clustern gerader Anzahl von Atomen kein „versteckter“ Anteil größerer Cluster vorhanden. Der Aufbau besitzt eine hohe Stabilität im Betrieb und Proben können daher leicht präpariert werden.

Vor der Deposition werden die massenselektierten Clusterionen mittels eines elektrostatischen Linsensystems auf eine kinetische Energie unterhalb  $1eV/Atom$  abgebremst und entweder auf einen Kreisdetektor mit einem Durchmesser von  $1mm$  fokussiert oder auf das Substrat aufgebracht. Eine detaillierte Beschreibung des Detektors zur Justage des Ionenstroms ist in [40, 83] zu finden. Um das Ultrahochvakuum in der Spektroskopiekammer während der Messungen nicht zu verunreinigen, ist das Vakuum des Magnets durch ein Ventil von dem Hochvakuum der Sputterkammer getrennt.

Der dritte Teil des experimentellen Aufbaus, die Spektroskopiekammer, beinhaltet einerseits die Ionenoptik zur Deposition der Cluster sowie andererseits die in der Oberflächenphysik typischen Geräte zur Präparation und Analyse. Dieser Teil der Apparatur ist Ultrahochvakuum kompatibel, um den Bedingungen für sauberes Arbeiten an Einkristalloberflächen zu genügen. Zur Deposition der Cluster können diese durch Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen dem Clustermaterial und der Probe beliebig gebremst und beschleunigt werden. In Kombination mit einem „Soft-Landing“ Schema kann die im Prinzip fragmentationsfreie Deposition (siehe Abschnitt 4.3) der Cluster gelingen. Zur Präparation der Substratoberfläche stehen die nachfolgend und in Tabelle 4.1 gelisteten Geräte zur Verfügung. Eine Sputterquelle, ein Quadrupol-Massenspektrometer, ein Gaseinlasssystem, eine Spule zur Magnetisierung der Eisen- bzw. Nickelsubstrate, eine Druckmessröhre, ein Metallverdampfer sowie eine Kristallwaage sind vorhanden. Für XPS Messungen am Syn-

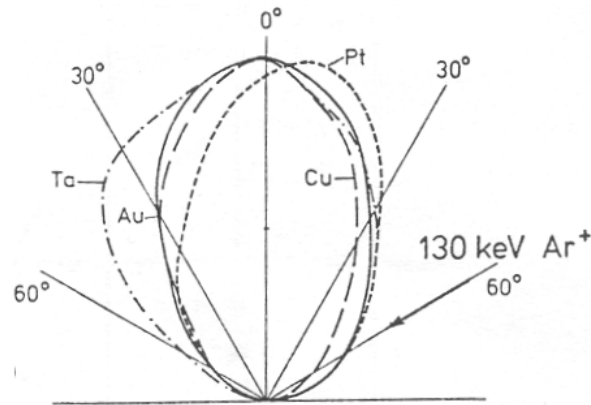


**Abbildung 4.3:** Experimenteller Aufbau zur Messung des Probenstroms am Synchrotron.

chrotron oder mit einer kommerziellen Röntgenröhre steht ein Elektronenanalysator zur Verfügung. Zum Messen an Synchrotronstrahlungsquellen wird die Clusterapparatur an das Strahlrohr montiert, und die weiche Röntgenstrahlung zur Spektroskopie verwendet. Probencharakterisierung im Labor kann mit Hilfe einer kommerziellen Röntgenröhre sowie einem LEED/Auger Analysator vorgenommen werden. Zum Bewegen der Probe ist dieselbe auf einem Manipulator aufgebracht, so dass sie für die verschiedenen Präparationsschritte verfahren werden kann. Zusätzlich ist sie an ein Kältebad bestehend aus flüssigem Helium gekoppelt, und kann daher auf Temperaturen um die 20K abgekühlt werden. Die Ankopplung des Einkristallsubstrats ist hierzu über einen Iridiumstab realisiert; Iridium weist gerade bei tiefen Temperaturen eine vergleichbar hohe Wärmeleitfähigkeit auf. Mit einer Elektronenstoßheizung bestehend aus zwei Heizfäden und einer Hochspannung zwischen Probe und den letzteren kann die Probe schnell auf Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt aufgeheizt werden. Die Temperatur des Kristalls wird mittels eines durch Laserschweißen an den Kristall befestigten Chromel/ Alumel Thermoelements gemessen.

Der typische Aufbau während der Messungen am Synchrotron ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Die Röntgenabsorptionsmessungen (siehe Kapitel 3.1) der vorliegenden Arbeit wurden bei BESSY II in Berlin durchgeführt. Hierzu wurden die Strahlrohre UE56/1-PGM sowie UE52/1-SGM genutzt; eine detaillierte Beschreibung dieser ist in [146] zu finden.

Zentral zur Aufzeichnung der Absorptionsspektren ist der Messcomputer, der einerseits den Monochromator und Undulator des Strahlrohres steuert, und andererseits die Elektronenausbeute an der Probe und dem Refokussierspiegelstrom in Abhängigkeit der eingestellten Photonenenergie aufzeichnet. Zusätzlich werden Informationen wie Energie des Monochromators, Undulatorstellungen, Druck in der

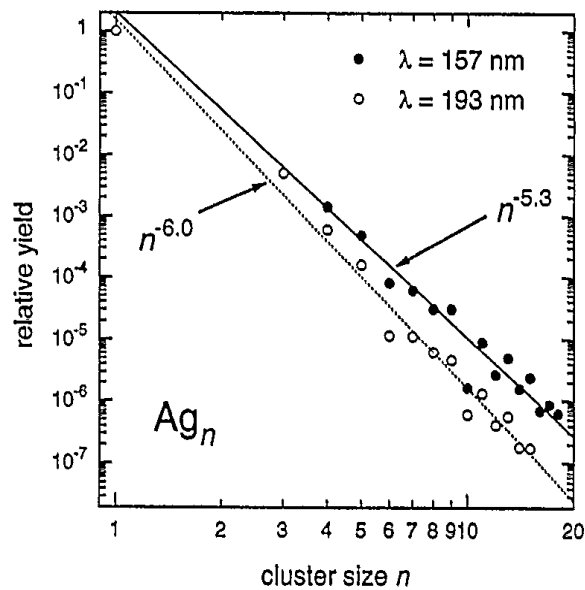


**Abbildung 4.4:** Winkelverteilung der ausgelösten Partikel für verschiedene Metalloberflächen und Auftreffwinkel der Argonionen. [67]

Spektroskopiekammer sowie die Daten des Speicherrings während der Messungen aufgezeichnet. Der Undulator kann zusammen mit dem Monochromator verwendet werden um die Energie der einfallenden Röntgenstrahlung zu ändern. Ein kurzer Abriss über die Erzeugung und die Eigenschaften von (zirkular polarisierter) Synchrotronstrahlung ist in [99, 100] zu finden. Zur Verbesserung der Energieauflösung wird das von dem Undulator erzeugte Synchrotronlicht durch einem Monochromator geleitet. Mit der Öffnung des in Abbildung 4.3 nachfolgend gezeichneten Spalts kann anschließend die Energieauflösung justiert werden. Der Refokussierspiegel fokussiert den Röntgenstrahl auf einen Punkt der Probe. Zur Normierung der Spektren (siehe Anhang A) werden die Absorptionsspektren des Refokussierspiegels als Referenz genutzt. Zur Messung der Absorption wird die gesamte Elektronenausbeute verwendet, d.h. der Probenstrom wird wie bereits in Kapitel 3.1 erläutert aufgezeichnet. Die Ströme sind i.A. sehr klein ( $\sim$ pA-nA), daher ist eine sorgfältige Messung mit einem hohen Signal zu Rausch Verhältnis notwendig. Zu diesem Zweck werden die Ströme mit Hilfe eines Strom-Frequenz Wandlers in TTL-Pulse variabler Frequenz gewandelt, und über Zählerkarten in den Computer eingelesen. Durch Ändern der Energie der einfallenden Röntgenstrahlung und gleichzeitigem Messen der Absorption können nun Spektren, wie im Ergebnisteil nachfolgend diskutiert, gemessen werden.

## 4.2 Clustererzeugung

Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten, Cluster zu erzeugen. Für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Cluster mittels Sputtern erzeugt. Hierbei versteht man unter Sputtern die Erosion von Material durch Ionenbeschuss. Relevante Parameter auf der Seite des Ionenbeschusses sind die Energie der Primärionen, deren Masse sowie deren Auftreffwinkel. Für die ausgelösten Partikel sind Parameter wie Menge, Größe, kinetische und intrinsische Energie sowie deren Winkelverteilung für die Nutzung zur Clustererzeugung entscheidend. Der Zusammenhang dieser Parameter wird, im Bezug auf das durchgeführte Experiment, nachfolgend erläutert; eine Übersicht über die Physik des Sputterns ist in Hofer [67] zu finden.

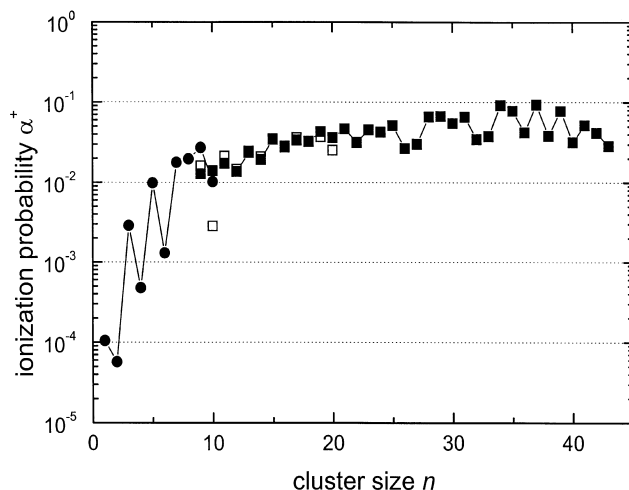


**Abbildung 4.5:** Ausbeute von  $\text{Ag}_N$  Clustern nach Erzeugung durch Sputtern und Nachionisieren mit Laserlicht der Wellenlängen  $\lambda$ . [198]

Da in dieser Arbeit Chrom- und Gadoliniumcluster untersucht wurden, beschränkt sich die folgende Diskussion auf das Sputtern von Metalloberflächen.

Bei der Clustererosion durch Sputtern werden drei Regionen unterschieden. Der relevante Parameter in dieser Unterscheidung ist der Impulsübertrag von dem Primärion in die Festkörperoberfläche. Beim Beschuss der Oberfläche mit Ionen kleiner kinetischer Energien ist der Energieübertrag nicht ausreichend, Kaskadenprozesse großer Eindringtiefe auszulösen. Daher ist die Zahl der ausgelösten Atome klein und die Winkelverteilung abhängig vom Einfallswinkel der Ionen. Erhöht man hingegen die kinetische Energie der Primärionen, so dominieren Linearkaskadenprozesse. Diese führen zu einer Erhöhung der Zahl der ausgelösten Partikel sowie zu einer Winkelverteilung proportional zu  $\cos^\nu \theta$  ( $1 \leq \nu \leq 2$ ), unabhängig vom Auftreffwinkel der Primärionen. Beispiele von Winkelverteilungen verschiedener Metalloberflächen unter verschiedenen Auftreffwinkeln der Primärionen dieser Energien sind in Abbildung 4.4 gezeigt. Wie erwartet folgen die experimentell beobachtete Winkelverteilungen der  $\cos^\nu \theta$  Verteilung. Hohe kinetische Energien, und daher schwere Primärionen, erhöhen den Impulsübertrag und sind daher für hohe Clusterausbeuten wünschenswert. Aus diesem Grunde wurde für die in dieser Arbeit präsentierten Experimente Xenon mit einer kinetischen Energie bis zu 30keV zum Sputtern der Metalle verwendet. Spikeprozesse, für welche ein Energiedichteübertrag in der Größenordnung der kohäsiven Energie Voraussetzung ist [175], d.h. Prozesse, die im nichtlinearen Bereich des Sputterns anzusiedeln sind, sind in diesem Experiment nicht zugänglich.

Durch das Bombardment der Metalloberfläche mit hochenergetischen Edelgasionen entstehen nicht nur freie Atome, sondern auch neutrale, negativ geladene sowie ionisierte Cluster. Mit steigender Größe der Cluster verringert sich die Bildungswahrscheinlichkeit, d.h. die Ausbeute für Cluster der Größe  $N$  ist i.A. größer als die



**Abbildung 4.6:** Ionisationswahrscheinlichkeit während des Sputterprozesses für Silbercluster. [159]

Ausbeute für Cluster der Größe  $N+1$ . Für die Ausbeute  $Y(N)$  in Abhängigkeit der Clustergröße findet sich ein Potenzgesetz ([13] und Referenzen darin) der Form

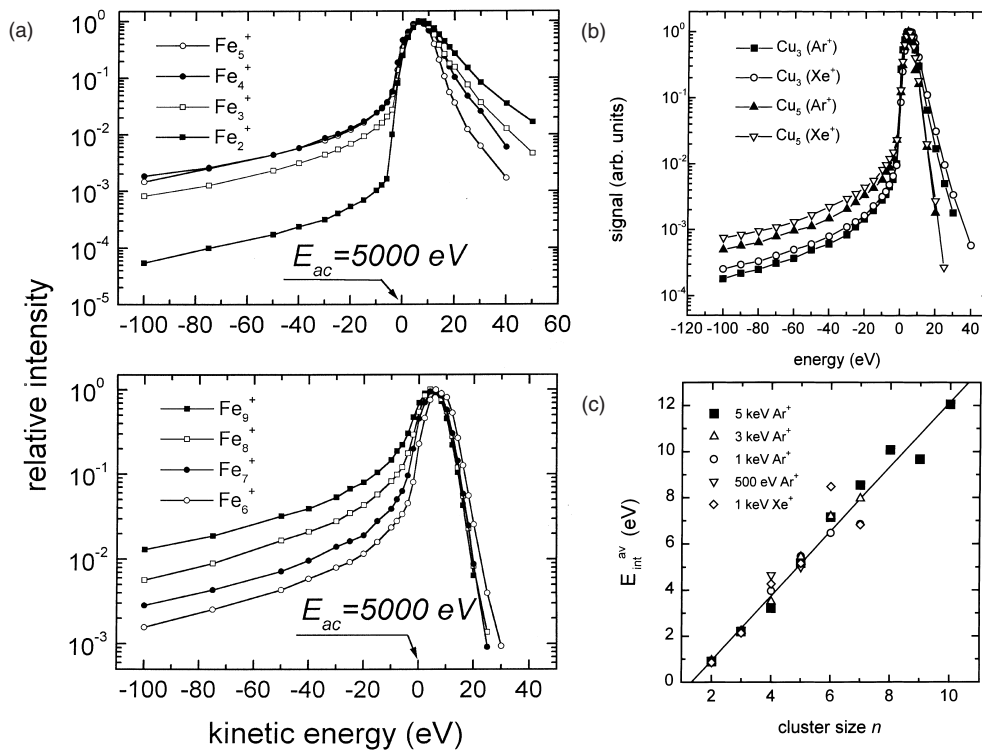
$$Y(N) \propto N^{-\delta} \quad . \quad (4.2)$$

Für viele Elemente lässt sich dieses Potenzgesetz anwenden, sofern geometrische oder elektronische Eigenheiten der Cluster dieses nicht überlagern (siehe Abschnitt 5.2). Die Erklärung für dieses Verhalten ist nach wie vor eine offene Frage, mittlerweile gibt es aber einige interessante Ansätze, die in einem Übersichtsartikel von Betz et al. [13] gut zusammengefasst sind. Molekulardynamik Simulationen geben tiefe Einblicke in die Physik der Kollision und Hinweise darauf, dass gerade bei der Erzeugung größerer Cluster ( $N > 10$  Atome pro Cluster) thermische und hydrodynamische Prozesse in Betracht gezogen werden müssen. Abbildung 4.5 zeigt die Ausbeute an Silberclustern in Abhängigkeit der Clustergröße nach der Erzeugung mittels Sputtern. Aus deren Verlauf lässt sofort die Gültigkeit des Potenzgesetzes 4.2 erkennen. Die Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst durch Readsorption der gebildeten Cluster und Atome in Kratern oder Löchern die Ausbeute  $Y(N)$  [30,175], welche situativ auch winkelabhängig sein kann. Daher eignen sich ebene Oberflächen besser zum Erzielen einer hohen Clusterausbeute und das Erzeugen von Löchern durch langes Sputtern an einer Stelle sollte vermieden werden.

Die Ausbeute an freien Atomen und Clustern sowie die Ionisationswahrscheinlichkeit ist abhängig von der Temperatur des Clustermaterials [16, 158]. Es konnte gezeigt werden, dass bei einer Temperatur nahe dem Schmelzpunkt die Ausbeute bis zu einem Faktor fünf gesteigert werden kann. Dies könnte eine Möglichkeit sein, die Clusterausbeute gerade für größere Cluster zu steigern und so einen Größenbereich der Cluster experimentell zugänglich zu machen, der bisher ungenutzt ist.

Da in dem durchgeführten Experiment die Cluster nicht nachionisiert werden, ist die Ionisationswahrscheinlichkeit und deren Abhängigkeit von der Clustergröße





**Abbildung 4.7:** Beiträge zu der kinetischen sowie inneren Energie der Cluster. (a) [196] (b) [195] (c) [195].

entscheidend für die Ausbeute an Clustern, die genutzt werden können. Abbildung 4.6 zeigt die Ionisationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Clustergröße für Ag<sub>N</sub> Cluster [159]. Man sieht, dass sie mit steigender Clustergröße für kleine Cluster ansteigt, und für Größere bei einem Anteil von etwa 10% konstant ist.

Die aus dem Sputterprozess resultierende Energie der Cluster hat großen Einfluss auf die Größenverteilung der Cluster nach deren Erzeugung. Hierbei können zwei Beiträge der Energie der Cluster unterschieden werden, die kinetische Energie und innere Energie, im Wesentlichen Vibrationsenergie, der Cluster. Die typische Geschwindigkeitsverteilung von durch Sputtern erzeugter Cluster ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Abbildung 4.7(a) zeigt die Geschwindigkeitsverteilung der Cluster in Abhängigkeit der Größe von Eisenclustern, welche durch Sputtern mit 9keV Xe<sup>+</sup> Ionen erzeugt wurden [196]. Figur 4.7(b) zeigt die Energieverteilung für Kupfercluster, erzeugt mit Ar<sup>+</sup> und Xe<sup>+</sup> Ionen [195]. Das Maximum dieser Verteilungen liegt im Bereich von 5-10eV kinetischer Energie und ist weitgehend unabhängig von der Masse und Energie des verwendeten Sputtergases. Da die kinetische Energie der Cluster unabhängig von der Größe der Cluster ist, können diese einfacher deponiert werden. Die innere Energie der Cluster ist in Relation zur Clustergröße in Abbildung 4.7(c) gezeigt [195]. Hierbei fällt auf, dass diese unabhängig von den Bedingungen des Sputterns ist. Insbesondere die Wahl des Sputtergases und dessen kinetische Energie haben keinen Einfluss auf den Verlauf der inneren Energie. Dies hat seine Ursache darin,

dass die innere Energieverteilung im Wesentlichen von der Linearkaskade während des Prozesses und nicht von dem Cluster selbst abhängt [195]. Der Beitrag der inneren Energie pro Clusteratom ist nahezu konstant bei etwa 1eV pro Atom für die unterschiedlichen Clustergrößen. Daher ergeben sich an dieser Stelle keine Vorteile für die Deposition großer Cluster.

Aufgrund der inneren (Vibrations-) Energie der Cluster sind diese nicht stabil und können entweder durch Abdampfen einzelner Atome oder durch Fragmentation zerfallen. Diese Prozesse beeinflussen die Ausbeute der Cluster für Zeiten die groß gegenüber den typischen Zerfallszeiten sind, signifikant. Für die mit dem in dieser Arbeit präsentierten experimentellen Aufbau erzeugten Cluster bedeutet dies Folgendes. Die Cluster werden zur Massentrennung auf eine kinetischen Energie von 500eV beschleunigt. D.h. sie haben von der Erzeugung bis zur Deposition eine Flugzeit von etwa  $10^{-4}$ s. Die Zerfallsprozesse finden hingegen auf einer Zeitskala im Bereich  $10^{-9}$ s bis  $10^{-12}$ s statt [30, 195, 197], so dass zum Zeitpunkt der Massentrennung bereits ausschließlich metastabile Cluster im Strahl verblieben sind. Dadurch wird die gute Trennung der unterschiedlichen Clustergrößen mit dem gezeigten experimentellen Aufbau ermöglicht.

### 4.3 „Soft-Landing“

Das Deponieren der Cluster muss unter Bedingungen erfolgen, die eine Fragmentation der Cluster minimieren beziehungsweise ausschließen. Nur bei Deposition ohne Fragmentation bleibt die Clustergröße erhalten. Desweiteren sollte Implantation der Cluster in die Substratoberfläche vermieden werden.

Wie in vorigem Abschnitt erläutert, besitzen die Cluster nach dem Abbremsen nach der Massentrennung innere sowie kinetische Energie aufgrund des Sputterprozesses. Um die Cluster dennoch fragmentationsfrei auf dem Substrat deponieren zu können ist es notwendig, diese Energien während des Landens zu dissipieren. Dies wird in einem so genannten „Soft-Landing“ Verfahren erreicht. Hierzu werden Edelgasschichten vor der Clusterdeposition auf der Substratoberfläche ausgefroren. Molekulardynamik (MD) Simulationen [27, 28, 68, 77, 107, 112, 180] sowie Experimente an diesen Systemen [18, 19, 49, 89, 103, 147, 181] zeigen, dass mit einem solchen Verfahren die Cluster im Prinzip fragmentationsfrei deponiert werden können.

Am Beispiel der Deposition von  $\text{Ag}_7^+$  Clustern auf Pd(100) Oberflächen konnte gezeigt werden, dass die Cluster ohne Edelgasmultilagen auch bei kleinen kinetischen Energien von 2.8eV/Atom fragmentieren und in die Substratoberfläche implantieren [180, 181]. Gleiches zeigen MD-Simulationen an  $\text{Cu}_{13}$  Clustern bei der Deposition auf eine Kupferoberfläche bei kinetischen Energien kleiner 1eV/Atom [68]. Sobald jedoch Multilagen eines Edelgases auf die Substratoberfläche als Puffer aufgebracht werden, ist die zerstörungsfreie Deposition der Cluster auf die Substratoberfläche möglich [27, 28]. Wie MD-Simulationen zeigen, kann der Depositionsprozess auf edelgasvorbedeckten Oberflächen in drei Schritte unterteilt werden. Der erste Schritt ist das Auftreffen des Clusters auf die Oberfläche. Anschließend werden die Cluster

durch Reibung im Medium Edelgas stark gebremst und diese heizen sich dadurch stark auf. Im letzten Schritt kühlen sich die abgebremsten Cluster mit Kühlungsrate, die kleiner sind als die Aufheizraten, wieder ab. Um diesen Prozess vollständig zu verstehen, müssen weitere Parameter wie Neutralisationsenergie der Clusterionen, Bindungsenergie der Cluster mit der Oberfläche, die innere Energie der Cluster und bei Deposition auf Metallsubstraten die Coulombenergie zwischen Ion und Bildladung berücksichtigt werden. Diese Energien werden bei diesem Prozess in potentielle und kinetische Energie der Edelgasatome sowie Vibrationsenergie der Cluster gewandelt.

Frühere Experimente [83, 85, 86, 89] mit der in dieser Arbeit vorgestellten Apparatur an mit dem „Soft-Landing“ Verfahren deponierte Cluster zeigen, dass mit Hilfe von Argonmultilagen, ausgefroren auf der Metalloberfläche bei Temperaturen um die 20K, Fragmentation vermieden werden kann, bzw. unterhalb der Nachweisschwelle liegt.

Weitere Experimente zeigen, dass die Fragmentationsraten abhängig sind von der Wahl des Edelgases. So reduzieren sich dieselben beim Übergang von Xenon zu Krypton sowie von Krypton zu Argon [49], d.h. die kinetische Energie der Cluster kann bei geringerer Masse des Edelgases besser dissipiert werden. Desweiteren sinkt die Fragmentationsrate mit fallender kinetischer Energie der Cluster. Ebenso beeinflusst die Cluster-Bindungsenergie die Fragmentationsraten; je höher die Bindungsenergie ist, umso stabiler ist der Cluster und umso geringer die Fragmentationsrate. Experimente von Bromann et al. [18, 19] zeigen, dass desweiteren die Oberfläche des Substrats nach der Deposition unverändert ist. Ebenfalls zeigen diese Experimente, dass die Cluster bei kinetischen Energie kleiner 1eV/Atom im Prinzip fragmentationsfrei aufgebracht werden können.

Nach der Deposition ist i.A. die Struktur der Cluster nicht länger erhalten, da deponierte Cluster hochsymmetrische Gleichgewichtszustände bevorzugen [147]. Infolgedessen bilden kleine deponierte Cluster zweidimensionale Strukturen aus [19].

## 4.4 Eigenschaften ultradünner Metallschichten

Im Folgenden wird auf die magnetischen Eigenschaften ultradünner, auf einem einkristallinen Substrat deponierter, Übergangsmetallschichten eingegangen. In Abschnitt 4.4.1 wird zunächst das Konzept der magnetischen Anisotropie erläutert. In den darauf folgenden Unterkapiteln 4.4.2 und 4.4.3 werden die Eigenschaften und Besonderheiten der Systeme Fe/Cu(100) und Ni/Cu(100) beschrieben.

### 4.4.1 Magnetische Anisotropie

Auf einem einkristallinen Substrat gewachsene, ultradünne Übergangsmetallfilme sind bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Bei vielen dieser Schichtsysteme [118–121, 129] sind die magnetischen Eigenschaften so verändert, dass die Magnetisierungsrichtung für Schichtdicken von einigen Atomlagen senkrecht

zur Probenoberfläche steht. Abhängig von der Schichtdicke existieren verschiedene Orientierungsübergänge der leichten Magnetisierungsrichtung.

Die magnetische Anisotropie ist ein Parameter magnetischer Materialien, der die Orientierung der leichten Magnetisierungsrichtung bestimmt. Die magnetische Anisotropieenergie (MAE) beschreibt hierbei die notwendige Energie, die die leichte von der schweren Magnetisierungsrichtung unterscheidet. Mikroskopische und makroskopische Größen bestimmen die Richtung und den Betrag der magnetischen Anisotropie. Eine magnetische Dipol-Dipol Wechselwirkung führt aufgrund der makroskopischen Struktur des magnetischen Materials zu einer Energieänderung der MAE, die als Formanisotropie oder magnetostatische Energie  $E_{MS}$  bezeichnet wird. Die Spin-Bahn-Kopplung führt aufgrund der Wechselwirkung des Bahnmoments mit dem Kristallgitter zu einer Kopplung der Spinmagnetisierung an letzteres. Dabei legt diese eine leichte Magnetisierungsrichtung in Relation zur mikroskopischen Struktur des magnetischen Materials fest, die so genannte magnetokristalline Anisotropie  $E_{MC}$ .

Aufgrund der eingeschränkten lateralen Ausdehnung spaltet sich die magnetokristalline Anisotropie für Systeme ultradünner Schichten magnetischer Materialien in zwei Beiträge [12]. Wegen der nahezu zweidimensionalen Struktur dieser Filme spielen die Oberflächenbeiträge im Vergleich zu den Volumenbeiträgen eine wichtige Rolle. Sie werden in der Literatur als Oberflächenterm  $E_{surf}$  bezeichnet. Sie bevorzugen eine Ausrichtung ihrer Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche und werden mit zunehmender Schichtdicke weniger bedeutsam [129].

Pseudomorphes Wachstum der Schichten auf dem Substrat führt im Allgemeinen zu einer Verspannung innerhalb der aufgetragenen Schicht. Diese beeinflusst die MAE und führt zu deren Veränderung und infolgedessen zu einer Änderung der leichten Magnetisierungsrichtung. Dieser Beitrag  $E_{ME}$  wird als magnetoelastische Energie bezeichnet. Es gilt:

$$E_{tot} = E_{MC} + E_{ME} + E_{MS} + E_{surf} . \quad (4.3)$$

Ultradünne Schichtsysteme besitzen insgesamt vier Beiträge zur magnetischen Anisotropieenergie, wie in Gleichung 4.3 beschrieben. Der Übergang der Magnetisierung normal zur Oberfläche wird für Schichtsysteme von dem Oberflächenterm  $E_{surf}$  und der magnetoelastischen Energie  $E_{ME}$  dominiert.

Das Deponieren von magnetischen Clustern auf einer magnetischen Oberfläche führt aufgrund der Austauschwechselwirkung zu einer Kopplung der magnetischen Clustermomente an die des Substrats. Da bei XMCD Messungen die Mittelwerte über viele Cluster gemessen werden, ist eine gleichmäßige Ausrichtung der Clustermomente notwendig. Hierfür wird deren Kopplung an das Austauschfeld der Schicht genutzt.

#### 4.4.2 Eigenschaften ultradünner Fe/Cu(100) Schichten

Eisen ist eines der am meisten untersuchten Elemente der 3d-Übergangsmetallserie. Eine Ursache dafür ist die Vielzahl möglicher Kristallstrukturen und die damit verbundene große Anzahl an magnetischen Phasen. Bei Raumtemperatur besitzt Eisen

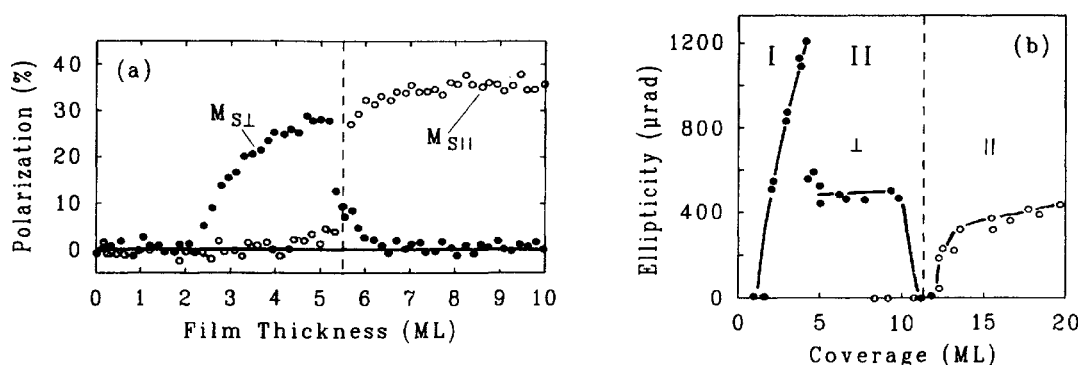
eine bcc Festkörperstruktur. Bei Temperaturen oberhalb von 1184K tritt es dagegen in der  $\gamma$ -Phase, d.h. in einer fcc Kristallstruktur, auf. Hier sind seine magnetischen Eigenschaften aufgrund der hohen Temperaturen experimentell allerdings nicht leicht zugänglich. Theoretische Untersuchungen ergeben jedoch ein interessantes magnetisches Verhalten der  $\gamma$ -Phase des Eisens. Sie sagen eine starke Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften mit der Gitterkonstanten vorher [105, 106, 131, 184]. Abhängig von deren Wert zeigt  $\gamma$ -Eisen unmagnetische, antiferromagnetische oder ferromagnetische Phasen, wobei sich letztere wiederum in „high spin“ und „low spin“ Phasen aufteilen. Die  $\gamma$ -Phase des Eisens lässt sich mit Hilfe seines pseudomorphem Wachstums auf einer einkristallinen fcc Oberfläche induzieren. Um die magnetischen Eigenschaften dieser Systeme nachzubilden und zu untersuchen, wurden Experimente zum Wachstum von Eisenschichten auf einer fcc Cu(100) Einkristalloberfläche durchgeführt. Es zeigt sich eine Vielzahl an Strukturen, die durch unterschiedliche Wachstumsbedingungen erzeugt werden können, und die sich auch in den Eigenschaften der magnetischen Phasen wiederfinden.

Ultradünne Eisenschichten auf einer Cu(100) Einkristalloberfläche stellen ein System dar, welches in der Vergangenheit sehr ausgiebig untersucht wurde (u.a. [2, 6, 10, 11, 37, 57, 93, 94, 102, 109, 127, 150, 161, 162, 172, 174, 200]). So ist bekannt, dass Parameter wie die Oberflächenbeschaffenheit des Substrats, die Verdampfungsrate und die Substrattemperatur einen großen Einfluss auf die Struktur der Eisenschichten haben [161, 162]. Diese, und somit die magnetischen Eigenschaften der Eisenfilme, zeigen eine auffällige Abhängigkeit von der Temperatur des Kupfersubstrats während des Wachstumsprozesses.

Die folgende Diskussion beschränkt sich auf den Einfluss der Temperatur auf das Wachstum der Fe/Cu(100) Schichten in Korrelation mit den magnetischen Eigenschaften. Als Referenzsysteme werden zwei unterschiedliche Präparationsschemata definiert. Zum einen das Wachstum der Eisenschichten bei Raumtemperatur (300K), zum anderen ihr Wachstum bei tiefen Temperaturen unterhalb von 150K und ihr anschließendes Aufheizen bis 300K [161, 162].

#### Schichten präpariert bei Raumtemperatur

Die Schichten die bei Raumtemperatur präpariert werden, im Folgenden mit RT bezeichnet, zeigen in einem Schichtdickenbereich bis  $\sim 2$ ML Eisen keine Magnetisierung. Im Bereich 2ML bis 5ML Eisen (Region I) ist eine Magnetisierung senkrecht zur Probenoberfläche vorhanden. SMOKE Messungen (Surface MOKE) [93, 109, 172] an diesen Schichten zeigen eine ansteigende Kerr Elliptizität mit steigender Schichtdicke wie in Abbildung 4.8(b) zu sehen. Dieses Ergebnis bedeutet, dass jede einzelne Lage der Eisenschicht ferromagnetisch koppelt und einen Beitrag zum Gesamtmoment liefert. Schichtaufgelöste XMCD Messungen an 4ML Fe/Cu(100) Schichten bestätigen dieses Ergebnis [6]. Im Schichtdickenbereich 5ML bis 10ML (Region II) wird eine Kerr Elliptizität gemessen, die verglichen mit der Kerr Elliptizität in Region I klein und konstant mit steigender Schichtdicke ist. Dieses Verhalten wird erklärt durch die ferromagnetische Kopplung der ersten beiden Eisenschichten an der Oberfläche



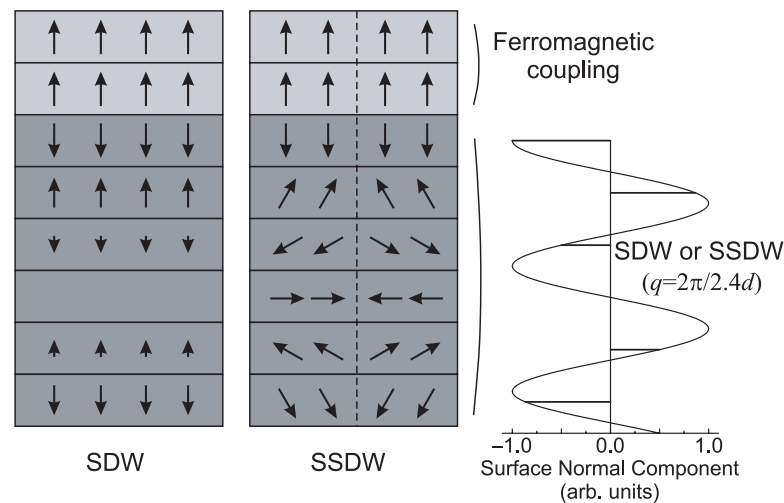
**Abbildung 4.8:** Ergebnisse von Kerr Messungen der magnetischen Eigenschaften von Fe/Cu(100) Schichten. (a) Ergebnisse von Schichten gewachsen bei 90K. Die Messpunkte, die mit gefüllten Kreisen abgebildet sind stehen für normale Magnetisierungsrichtung und die offenen Kreise für parallele Magnetisierung [2]. (b) Ergebnisse von Schichten gewachsen bei Raumtemperatur. Region I und II zeigen eine Magnetisierung senkrecht zur Probenoberfläche, Region III eine Magnetisierung parallel zur Probenoberfläche [172].

bei gleichzeitiger lagenweiser antiferromagnetischer Kopplung der darüber liegenden Eisenschichten. Die tiefer liegenden Schichten liefern keinen Beitrag zum Magnetfeld und daher ist die Kerr Elliptizität konstant mit steigender Schichtdicke.<sup>1</sup> Diese antiferromagnetische Kopplung der unteren Eisenschichten kann mit Spindichtewellen (SDW) bzw. spiralen Spindichtewellen (SSDW) beschrieben werden [6] und ein Modell der lagenweisen Magnetisierung ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Zu beachten ist hierbei die antiferromagnetische FM/SDW Kopplung an der Grenzfläche. Die Arbeiten von Li et al. [93] bestätigen die antiferromagnetische Kopplung der tiefer liegenden Lagen in Region II.

Schichten im Bereich oberhalb einer Schichtdicke von 10-11ML (Region III) besitzen eine Magnetisierung parallel zur Probenoberfläche. Die Kerr Elliptizität steigt mit größerer Schichtdicke an, so dass in diesem Bereich, wie bereits in Region I, sämtliche Eisenlagen zum Gesamtmoment der Schicht beitragen. Schmitz et al. [150] haben mit Hilfe von XMCD Messungen an Fe/Cu(100) Schichten die magnetischen Spinmomente bestimmt. In Region I sind die Eisenschichten in einem „high spin“ Zustand ferromagnetisch geordnet mit einem mittleren magnetischen Spinmoment von  $2.8\mu_B$  pro Atom. In Region II ist das mittlere magnetische Spinmoment gegenüber dem Wert aus Region I aufgrund der AFM Kopplung stark reduziert und bei  $0.8\mu_B$  pro Atom zu finden.

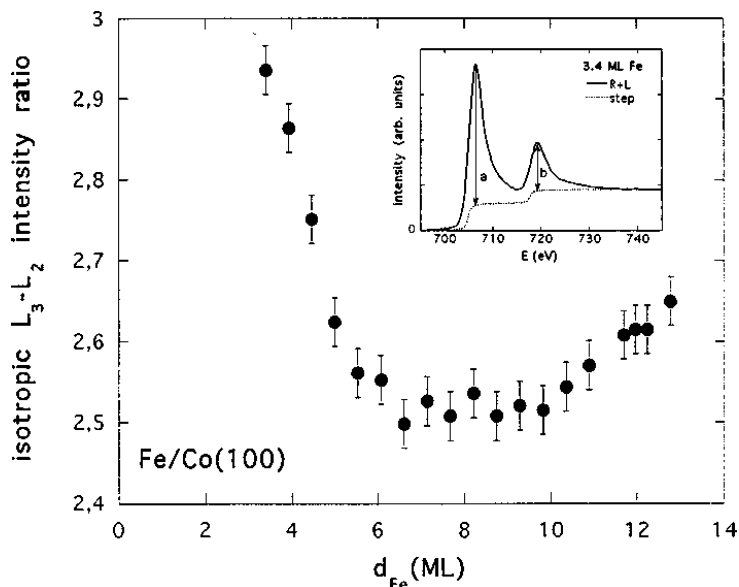
Die magnetischen Eigenschaften der Eisenfilme sind mit der geometrischen Struktur der Eisenschichten korreliert. Die ersten Lagen wachsen bei Raumtemperatur pseudomorph in einer quasi fcc Struktur auf dem Kupfersubstrat auf. Lage für La-

<sup>1</sup>CO Adsorption beeinflusst die Curie-Temperatur, daher sollten die magnetisch aktiven Schichten an der Oberfläche liegen [150].



**Abbildung 4.9:** Modell der Spindichtewellen in einem 8ML dicken Fe/Cu(100) Film, der bei Raumtemperatur aufgewachsen wurde. Die Grenzfläche zum Substrat ist am unteren Ende der Abbildung. Bild wurde [6] entnommen.

ge Wachstum (Frank-Van der Merve) [57] wird für die Schichten in Region I + II beobachtet. Dennoch unterscheiden sich die Eigenschaften der Schichten in Region I und II. Ein tetragonal verzerrtes fcc Wachstum (fct) ist charakteristisch für Region I aufgrund des großen Unterschieds der Gitterkonstanten von Eisen und Kupfer. Die Gitterabstände der Eisenlagen sind in der Oberflächenebene  $1.81\text{\AA}$  [29] und der Lagenabstand ist  $1.88\text{\AA}$  [29]. Verschiedene Oberflächenrekonstruktionen, eine  $4\times 1$  bei etwa 2ML Bedeckung und eine  $5\times 1$  Rekonstruktion bei etwa 4ML Bedeckung ([172] und Referenzen darin), werden in diesem Bereich beobachtet. Im Bereich 5ML bis 10ML ist die tetragonale Verzerrung nicht beobachtet und das Eisen wächst in einer fcc Struktur mit einer Gitterkonstanten von  $1.77\text{\AA}$  [200]. In diesem Bereich ist eine  $2\times 1$  Rekonstruktion vorhanden. Allerdings ist der Lagenabstand der ersten beiden Lagen an der Eisenoberfläche aufgrund von Relaxationseffekten, verglichen mit dem Abstand der übrigen Lagen, auf  $1.84\text{\AA}$  und  $1.80\text{\AA}$  erhöht. Das Verhalten der magnetischen Eigenschaften der zwei Oberflächenschichten und der tiefer liegenden Schichten in Region II ist daher eng mit der geometrischen Struktur der Schichten verknüpft und kann direkt auf Unterschiede in den Werten der Gitterkonstanten zurückgeführt werden. Rechnungen bestätigen diese gefundenen Abhängigkeiten der magnetischen Eigenschaften (antiferromagnetisch, ferromagnetisch) von der Gitterkonstanten [105, 106, 131, 184]. Bei einer Schichtdicke oberhalb 10-11ML geht die Struktur in eine bcc(110) Struktur über. Aufgrund der großen Abweichung der bcc Gitterstruktur von der fcc Gitterstruktur ist dieser Übergang mit einer starken Inselbildung verbunden und eine  $3\times 1$  Oberflächenrekonstruktion ist beobachtbar. In Abbildung 4.8(b) sind die magnetischen Eigenschaften der Schichten, die bei RT präpariert wurden abgebildet. Ein starker Anstieg oberhalb 2ML ist gefolgt von einem starken Abfall des magnetischen Moments normal zur Probenoberfläche bei etwa 5ML Schichtdicke. Bei 5-10ML ist die Magnetisierung nahezu konstant und oberhalb



**Abbildung 4.10:**  $L_3/L_2$  Höhenverhältnis  $a/b$  der Summenspektren von Fe/Co(100) Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicke [150]. Beim Übergang von Region I nach Region II ändert sich das Verhältnis.

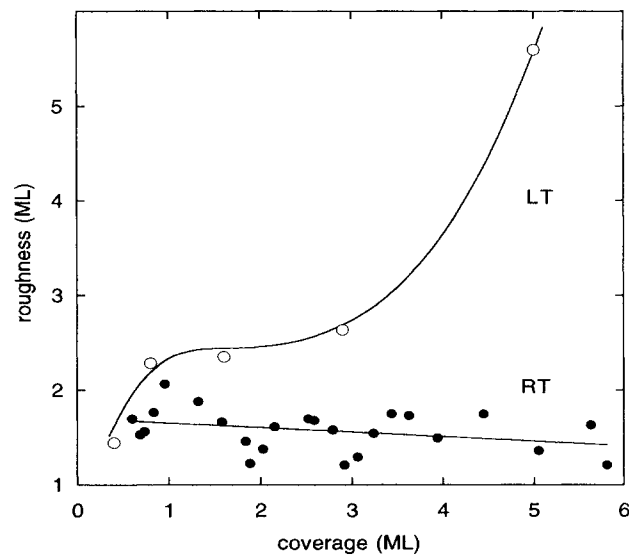
einer Dicke von 10ML kippt sie in Richtung der Oberfläche.

Schmitz et al. [150] berichten eine Änderung des  $L_3/L_2$  Flächenverhältnisses der Summenspektren in Abhängigkeit der Schichtdicke für den Übergang von Region I nach Region II bei Fe/Co(100) Schichten. Fe/Co(100) Schichten sind in ihren magnetischen und strukturellen Eigenschaften den Fe/Cu(100) sehr ähnlich und die Einteilung der magnetischen Phasen in drei Regionen ist hier statthaft. Schmitz et al. berechnen aus Spektren die  $L_3/L_2$  Verhältnisse der Höhen der Maxima der Summenspektren nach Abzug einer Stufenfunktion im Verhältnis 2:1. Hierbei beobachten sie beim Übergang von Region I nach Region II eine Verringerung des  $L_3/L_2$  Verhältnisses in Abhängigkeit der Schichtdicke, wie in Abbildung 4.10 zu sehen ist. Beim Übergang von Region II nach Region III ist eine leichte Erhöhung des  $L_3/L_2$  Verhältnisses zu sehen. Das  $L_3/L_2$  Verhältnis hängt im Allgemeinen von der Spin-Bahn-Aufspaltung und von Korrelationseffekten zwischen dem Rumpfloch und dem angeregten Elektron ab. Desweiteren konnten Thole et al. [170] zeigen, dass sich das  $L_3/L_2$  Verhältnis für „low“ - und „high“ -spin Zustände ändern kann.

### Schichten präpariert bei tiefen Temperaturen

Die Schichten die bei tiefen Temperaturen (TT) präpariert wurden sind im Schichtdickenbereich bis 5ML senkrecht zur Oberfläche magnetisch. MOKE Experimente [2, 93, 129] zeigen ein ansteigendes Kerrsignal mit zunehmender Schichtdicke, d.h. sämtliche Lagen besitzen ein ferromagnetisch gekoppeltes magnetisches Moment. Bei einer Schichtdicke von  $\sim 4.3$ ML kippt die Magnetisierungsrichtung in die Oberflächeebene. Bei den TT Schichten ist keine antiferromagnetisch gekoppelte Phase wie bei den RT Schichten vorhanden. In Abbildung 4.8 (a) sind die magnetischen Eigen-



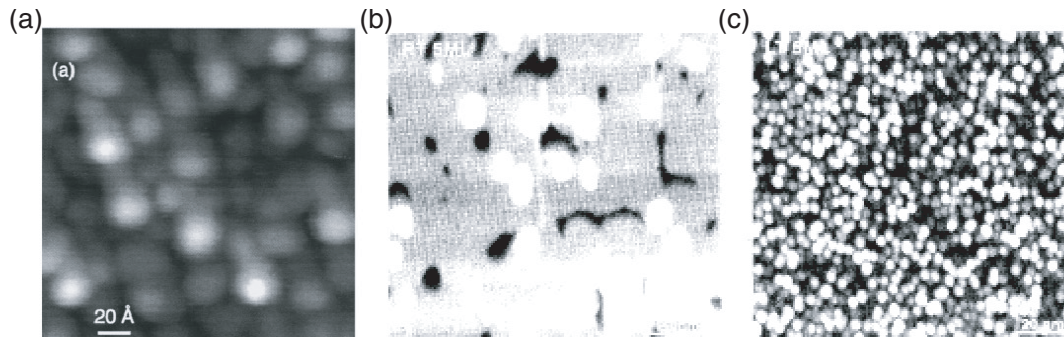


**Abbildung 4.11:** Oberflächenrauigkeit nach Giergiel et al. [57]. Die TT Schichten zeigen im Bereich 4-5ML eine erhöhte Rauigkeit.

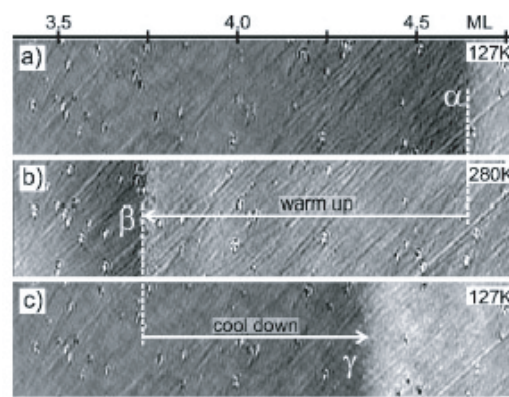
schaften der ultradünnen TT Fe/Cu(100) Schichten abgebildet, die bei 90K präpariert wurden [57]. Die Kerr Elliptizität senkrecht und parallel zur Oberfläche sind in Abhängigkeit der Schichtdicke gezeigt.

Für Schichten die bei tiefen Temperaturen deponiert werden, sind die magnetischen Eigenschaften, wie bei den RT Schichten, mit der Struktur der Schichten korreliert, d.h. die Struktur der Schichten verhält sich mit steigender Schichtdicke unterschiedlich gegenüber der Struktur der RT Schichten. Die Struktur der Schichten im Bereich weniger Monolagen ist von der Struktur der fcc Oberfläche des Kupfers dominiert, und ein Wachstum der Eisenschichten in einer fct Struktur, wie bei den RT Schichten, ist die Folge. Es werden zwei unterschiedliche Oberflächenrekonstruktionen in diesem Schichtdickenbereich beobachtet. Bei einer Schichtdicke von etwa 2ML wird eine  $4 \times 1$  Rekonstruktion beobachtet, die sich bei einer Schichtdicke von etwa 4ML in eine  $5 \times 1$  Rekonstruktion transformiert [109]. Aufgrund der tiefen Temperaturen sind die deponierten Eisenatome weniger mobil und folglich besitzen die Schichten eine erhöhte Oberflächenrauigkeit. Hierbei können Inselhöhen von bis zu 10ML bei einer Schichtdicke von 3-5ML auftreten. Um die Oberflächenrauigkeit zu reduzieren werden die Proben aufgeheizt, um die Mobilität der Oberflächenatome zu erhöhen. In der Literatur wird eine Temperatur von 300K vorgeschlagen [161]. Aufgrund des Heizens der Probe können Kupferatome in die Fe Schicht diffundieren. Dies führt im Extremfall zu einer Oberfläche die in diesem Fall nicht mehr ausschließlich aus Eisenatomen besteht.

Bei einer Schichtdicke von  $\sim 4.3$ ML geht das Schichtwachstum in eine bcc(110) Struktur über, und damit verbunden ist der Übergang der Magnetisierungsrichtung parallel zur Probenoberfläche. Ein Zwischenbereich mit einer fcc Struktur wie bei den RT Schichten ist bei den TT Schichten nicht vorhanden und damit entfallen die Eigen-



**Abbildung 4.12:** STM Aufnahmen einer (a) 6ML TT Eisenschicht, die bis 300K aufgeheizt wurde [102] (b) 5ML RT Eisenschicht [57] (c) 5ML TT Eisenschicht, die bis 300K aufgeheizt wurde [57].

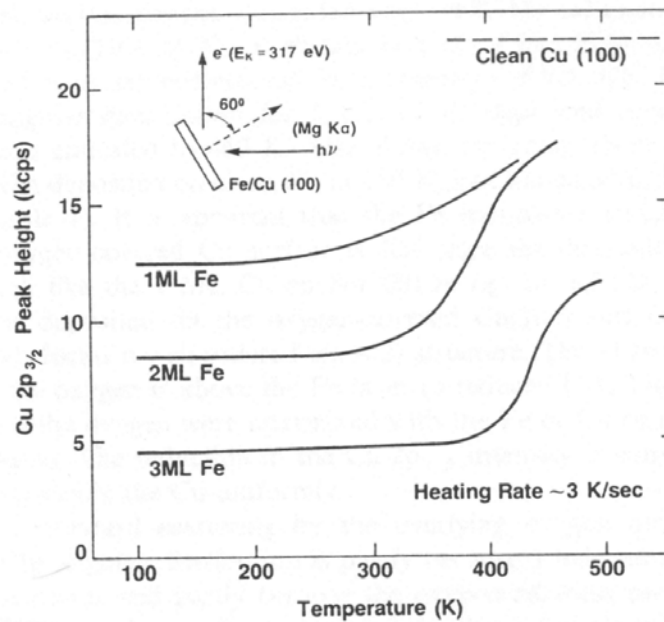


**Abbildung 4.13:** Thermisch induzierter Übergang der Magnetisierungsrichtung. (a)-(c) Änderung der kritischen Temperatur mit der Schichtdicke. Oberhalb 4,3ML ist der Übergang nicht reversibel. [129].

schaften von Region II bei diesen Schichten. Daher unterscheidet sich die Schichtdickenabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften der TT Schichten fundamental von den Eigenschaften der RT Schichten [93].

In Abbildung 4.11 ist die Oberflächenrauigkeit der Eisenschichten für die TT und RT Präparationen abgebildet. Man sieht, dass trotz Aufheizen des Systems bis 300K bei der TT Präparation die Oberfläche nicht atomar glatt ist und sich daher Inseln ausbilden. Im Gegensatz dazu ist bei den RT Schichten die Oberfläche auf atomarer Ebene nahezu glatt. Diese Ergebnisse werden von STM Untersuchungen gestützt [57]. In Abbildung 4.12 sind STM Aufnahmen von Eisenschichten abgebildet. Für die Aufnahme in Figur 4.12(a) wurde ein 6ML Eisenfilm bei 100K auf ein Cu(100) Substrat aufgebracht und bis 300K aufgeheizt [102]. Abbildung 4.12(b) und (c) zeigen eine 5ML dicke Eisenschicht bei (b) 300K und (c) 130K aufgebracht. Vor dem Messen von Aufnahme 4.12(c) wurde die Probe auf 300K geheizt [57].

TT Schichten zeigen einen temperaturinduzierten Übergang von senkrechter zu paralleler Magnetisierung [2, 126, 129], und der Übergang besitzt reversible und irreversible Anteile. In Abbildung 4.13 ist der Übergang in Abhängigkeit der Schicht-

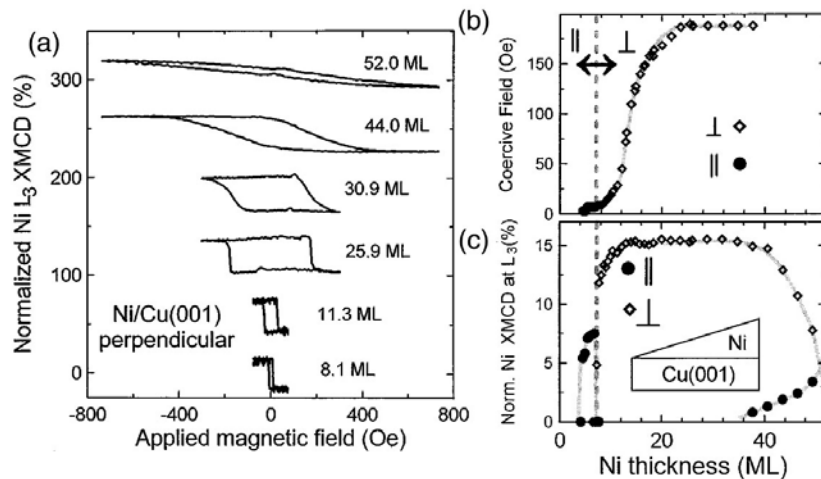


**Abbildung 4.14:** Die XPS Cu 2p<sub>3/2</sub> Signalhöhe ist in Abhängigkeit der Schichtdicke gegen die Temperatur des Aufheizens bei der Probenpräparation bei 100K für verschiedene Schichtdicken abgebildet. Das XPS 2p<sub>3/2</sub> Kupfersignal wird größer mit steigendem Kupferanteil in den Eisenschichten und Kupfer diffundiert an die Oberfläche. [162]

dicke für den Temperaturübergang 127K - 280K - 127K eines zuvor nicht aufgeheizten Films abgebildet. Im Schichtdickenbereich <4.3ML ist der Übergang reversibel, d.h. die Magnetisierungsrichtung kippt beim erneuten Kühlen der Probe aus der Probenoberfläche in die normale Orientierung. Hierbei ist, wie zuvor berichtet, die Magnetisierung bei tiefen Temperaturen senkrecht zur Probenoberfläche. Bei Schichtdicken oberhalb 4.3ML ist der Übergang aufgrund einer Restrukturierung beim ersten Aufheizen irreversibel. Der reversible Anteil des Phasenübergangs kann auf die Temperaturabhängigkeit der Anisotropiekonstanten zurückgeführt werden [129]. Bei Aufheiztemperaturen deutlich oberhalb von 280K ist das Ändern der Magnetisierungsrichtung nicht länger reversibel und kann mit einer Änderung der Schichtstruktur verstanden werden.

Während des Phasenübergangs von senkrechter zu paralleler Magnetisierungsrichtung besitzt der Eisenfilm viele Domänen. Erst bei einer Temperatur unterhalb 230K bildet sich eine einzige Domäne aus, welche eine Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Probenoberfläche besitzt [2].

Das Wachsen der Eisenschichten bei Raumtemperatur hat ein nicht zu vernachlässigendes Mischen von Eisen und Kupfer in den ersten Lagen der Eisenschicht zur Folge [102, 162]. Mit steigender Schichtdicke sinkt der Anteil an Kupferatomen an der Schichtoberfläche. Das Aufwachsen der Schichten bei tiefen Temperaturen (unter 100K, TT) reduziert das Mischen der beiden Metalle während des Wachstumsprozesses. Da aber eine stark erhöhte Oberflächenrauigkeit für diese TT Schichten vor-



**Abbildung 4.15:** (a) Hysteresekurven für eine Nickelmagnetisierung senkrecht zur Probenoberfläche (b) Koerzitivfeldstärke gegen die Schichtdicke. Bei 7ML ist der Übergang von paralleler zu senkrechter Magnetisierung. Ein starker Anstieg ist bei 13ML zu sehen. Oberhalb 37ML beginnt der Übergang von senkrechter hin zu paralleler Magnetisierung. (c) Normierter Dichroismus der Nickelschichten aus XMCD Messungen gegen die Schichtdicke. Bilder aus [121]

handen ist, ist es notwendig diese Schichten aufzuheizen. Das Aufheizen hat abhängig von der Temperatur das Diffundieren von Kupferatomen in die Eisenlagen zur Folge. In Abbildung 4.14 ist der Einfluss der Temperatur auf den Anteil der Kupferatome in den Eisenschichten abgebildet. Der Anteil des Kupfers steigt ab einer Temperatur von 240K für eine Monolage Eisen, d.h. Kupfer diffundiert in die Schichten und an die Schichtoberfläche [162].

#### 4.4.3 Eigenschaften Ultradünner Ni/Cu(100) Schichten

Ultradünne Nickelschichten zeigen, ebenfalls wie ultradünne Fe/Cu Schichten (Abschnitt 4.4.2), in einem definierten Schichtdickenbereich eine leichte Magnetisierungsrichtung die senkrecht zur Probenoberfläche steht. Dennoch unterscheiden sich die magnetischen Phasen der beiden Schichtsysteme fundamental.

Nickel und Kupfer haben im Festkörper eine fcc Struktur. Die Werte der Gitterkonstanten sind  $3.61\text{\AA}$  für Kupfer und  $3.52\text{\AA}$  für Nickel [50]. Der Unterschied in den Gitterkonstanten beträgt daher 2.5% [12]. Aufgrund der Ähnlichkeit der Festkörperstrukturen der beiden Metalle wachsen die Ni/Cu Schichten pseudomorph auf dem Cu Einkristall auf und die Nickelschichten adaptieren in der Ebene der Oberfläche den Wert der Gitterkonstanten des Kupfers. In Richtung normal zur Probenoberfläche hingegen ist die Struktur verzerrt und die Folge ist eine fct Struktur der ersten Nickelschichten [50]. Für dickere Nickelschichten ist der Einfluss des Kupfersubstrats geringer und die Gitterkonstante nähert sich graduell dem Festkörperwert von  $3.52\text{\AA}$  an.

O'Brien et al. [118, 119, 121] haben die magnetischen Eigenschaften von Nickel-

schichten auf einem Cu(100) Substrat untersucht. In Abbildung 4.15(a)-(c) sind die Ergebnisse von XMCD Messungen an den Ni/Cu(100) Schichten gezeigt. Abbildung 4.15(a) zeigt Hysteresekurven für verschiedene Schichtdicken. Die Messungen beschränken sich auf die Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Probenoberfläche. Abbildung 4.15(c) zeigt den normierten Dichroismus als Funktion der Schichtdicke. Unterhalb 7ML ist die leichte Magnetisierungsrichtung in der Oberflächenebene, zwischen 7ML und 36ML ist sie senkrecht zur Probenebene und oberhalb 37ML wiederum parallel zur Probenoberfläche. Die Magnetisierung parallel zur Probenoberfläche im Bereich bis 7ML ist in der Stärke des Magnetfeldes vergleichbar mit den Werten von Ni-Festkörperproben. Abbildung 4.15(b) zeigt die Koerzitivfeldstärke gegen die Schichtdicke. Ein starker Anstieg der Koerzitivfeldstärke ist bei 13ML beobachtet.

Der Übergang der magnetischen Achse von senkrechter zu paralleler Magnetisierung der Nickelschichten ist im Unterschied zu den Eisenschichten nicht mit einem strukturellen Übergang der Nickelschichten korreliert. In diesem Fall ist die Änderung magnetischen Anisotropieenergie in Abhängigkeit der Schichtdicke u.a. auf Oberflächen/Volumen Effekte zurückzuführen (siehe Abschnitt 4.4.1).

Die elektronischen Eigenschaften der Nickelschichten ändern sich mit deren Dicke. Dieses Verhalten wird in einer Änderung der Zahl der d-Löcher  $n_h$  reflektiert, die für Schichten im Monolagenbereich stark reduziert ( $n_h=1.05$ ) ist, sich aber für Schichtdicken größer 14ML an den Festkörperwert von  $n_h=1.45$  annähert [156].

Das magnetische Moment einer 4ML Nickelschicht ist vergleichbar mit der Magnetisierung von Nickelfestkörpern [113]. Das Gesamtmoment ist hierbei  $0.6\mu_B$  pro Atom [113].

Die magnetischen Momente aus XMCD Messungen [11, 118, 183] an Nickelschichten deren leichte Magnetisierungsrichtung normal zur Probenoberfläche steht, ergeben Spinmomente im Bereich von  $0.6-0.9\mu_B$  und Bahnmomente von  $0.05-0.09\mu_B$  pro Atom. Die magnetischen Spin- und Bahnmomente sind verglichen mit den Werten des Festkörpers erhöht. Diese Erhöhung der magnetischen Momente der ultradünnen Schichten ist bereits aus Abbildung 4.15 zu entnehmen.

## 4.5 Probenpräparation

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Schritte der in-situ Probenpräparation am Synchrotron in der Reihenfolge, in der sie notwendigerweise durchgeführt werden, erläutert.

Vor Beginn der Präparation des Einkristalls ist es sinnvoll, die Clusterquelle zu justieren, da ein frisch gereinigter Kristall im UHV bei Drücken um  $\sim 2 \cdot 10^{-10}$  mbar nur begrenzt haltbar ( $\sim 2-3$ h) ist und daher keine Zeit bei Justagearbeiten verloren gehen sollte.

Für die Justage der Clusterquelle sind eine ganze Reihe von Parametern zu optimieren. Beginnend mit der Ionenquelle zum Sputtern des Clustermaterials, wird der Partialdruck des Xenons der Gasentladung sowie die Spannungen und Ströme dieser Sputterquelle, siehe Tabelle 4.2, eingestellt. Diese werden nun optimiert, um einen

Filamentstrom	bis 7A
Entladungsstrom	bis 1A
Entladungsspannung	50V
Ionenstrom	50-100 $\mu$ A
Beschleunigungsspannung	bis 30kV
Fokussierungsspannung	bis 20kV
Spotgröße	max. 1mm <sup>2</sup>

**Tabelle 4.2:** Typische Werte der Sputterkanone zur Clustererzeugung.

möglichst definierten Fleck auf dem Clustermaterial zu erzeugen, um die Ionenstromdichten, und damit die Clusterstromdichten, am Auftreffpunkt zu maximieren. Da die meisten Cluster senkrecht zur Oberfläche emittiert werden und die Clusterausbeute unabhängig vom Auftreffwinkel der Primärionen ist, wird die Oberflächennormale des Targets parallel zur optimalen Richtung der emittierten Cluster orientiert. Die Einstellungen der Linsen, die die ionisierten Cluster beschleunigen und einen parallelen Strahl formen, werden in einem nächsten Schritt optimiert. Zur Grobjustage werden die Linsen entlang der Strahlachse ausgerichtet. Mit Hilfe eines Ionendetektors, der sich kurz vor dem Eintritt in den Magneten befindet, kann der Clusterstrahl justiert werden. Durch anschließendes Ändern des Magnetfeldes wird eine bestimmte Clustergröße ausgewählt und mit Hilfe weiterer elektrostatischer Linsen auf einen Detektor fokussiert. Zum ersten Justieren werden die Cluster nicht abgebremst, da durch das Anlegen einer Bremsspannung der Clusterstrom stark reduziert wird. Nach dieser ersten Justage sind Cluster am Detektor in der Spektroskopiekammer verfügbar, und nun kann in sukzessiven Schritten durch Optimieren der erläuterten Parameter der Ionenstrom am Clusterdetektor justiert werden. Zum Abbremsen der Cluster wird die Probe auf eine Spannung die äquivalent der Beschleunigungsspannung ist gelegt, und die Cluster werden abgebremst. Hierzu müssen die Bremslinsen entsprechend nachjustiert werden. Durch Ändern der Spannungsdifferenz zwischen dem Clustermaterial, das zu deren Erzeugung genutzt wird, sowie der Spannung, auf die die Probe gelegt wird, kann die kinetische Energie, abgesehen von der des Sputterprozesses, der Cluster festgelegt werden. Für die Deposition der Cluster werden sie auf eine maximale kinetische Energie von 1eV pro Atom abgebremst (siehe Abschnitt 4.3). Im Prinzip ist es mit diesem Aufbau möglich, die Cluster zu überbremsen, d.h. ihnen kann die kinetische Energie des Sputterprozesses entzogen werden. Allerdings ist der Verlust an Intensität signifikant, so dass es sich für die Experimentdurchführung als unpraktikabel herausstellt. Ist die Quelle optimiert, so können mit denselben Bedingungen die Cluster später auf die Probe aufgebracht werden, da die Quelle eine hohe Stabilität aufweist.

Der nächste Schritt der Clusterpräparation betrifft den Cu(100) Einkristall. Dieser besteht aus hochreinem Kupfer und ist entlang der (100)-Richtung geschnitten. Zur Ankopplung an ein Kältereservoir ist er auf einen Iridiumstab durch Laserschweißen aufgebracht. Zu dessen Reinigung wird dieser mit 1.5keV Argonionen mit einer

Stromdichte von  $1\text{-}4\mu\text{A}/\text{cm}^2$  für 12min beschossen, und anschließend auf eine Temperatur von 900K für 2min aufgeheizt. Neue Kristalle werden mit diesen Sputter- und Aufheizzyklen ca 100x behandelt, um erstmals eine saubere und definierte Einkristalloberfläche zu erhalten. Zum erstmaligen Reinigen des Kristalls nach dem Ausheizen ( $\rightarrow$  UHV), werden diese Zyklen 10-20x durchgeführt, um die Oberfläche von Verschmutzung zu säubern. Zur Vermeidung nachfolgender Verschmutzung, sollte das Vakuum einen Druck von  $5 \cdot 10^{-10}$ mbar nicht mehr überschreiten. Sind aufgrund zuvor erfolgter Präparationen noch 4-5 Lagen Eisen oder 20-30 Lagen Nickel auf dem Kristall deponiert, so werden diese mit 12min bzw. 45min Sputterzyklen entfernt.

Nach dem Reinigen der Cu(100) Einkristalloberfläche werden, je nach Messung, Eisen- oder Nickelschichten auf die Einkristalloberfläche aufgedampft. Der Verdampfer besteht aus einem hochreinen (Goodfellow 99.99%) Fe- oder Ni-Blech, welches mit Gleichstrom geheizt wird. Ströme bis  $\sim 25\text{A}$  bei Spannungen von  $\sim 750\text{mV}$  sind ausreichend, Aufdampfzeiten in der Größenordnung von 1-2ML/min zu erreichen, und so in ausreichend kurzer Zeit  $\sim 4\text{ML}$  Fe oder  $\sim 25\text{ML}$  Ni aufzudampfen. Vor dem Aufdampfen der Schichten wird der Verdampfer gereinigt, um das Vakuum im Betrieb durch Freisetzen von CO und H<sub>2</sub> nicht zu beeinträchtigen. Die Schichten werden bei Temperaturen unterhalb der nachfolgenden Aufheiztemperatur aufgedampft. Nach dem Aufdampfen der Metallmultilagungen werden diese bei einer Temperatur von 180K für die Eisenlagen und 400K für die Nickellagen erwärmt, um deren Oberflächenrauigkeit zu verringern.

Im nächsten Schritt werden die Fe- oder Ni-Schichten mit einer Spule magnetisiert, was bei Temperaturen unterhalb von 60K durchgeführt wird. Hierzu wird die Probe mit gepulsten Magnetfeldern von  $\geq 100\text{mT}$  für kurze Zeiten senkrecht zur Probenoberfläche magnetisiert.

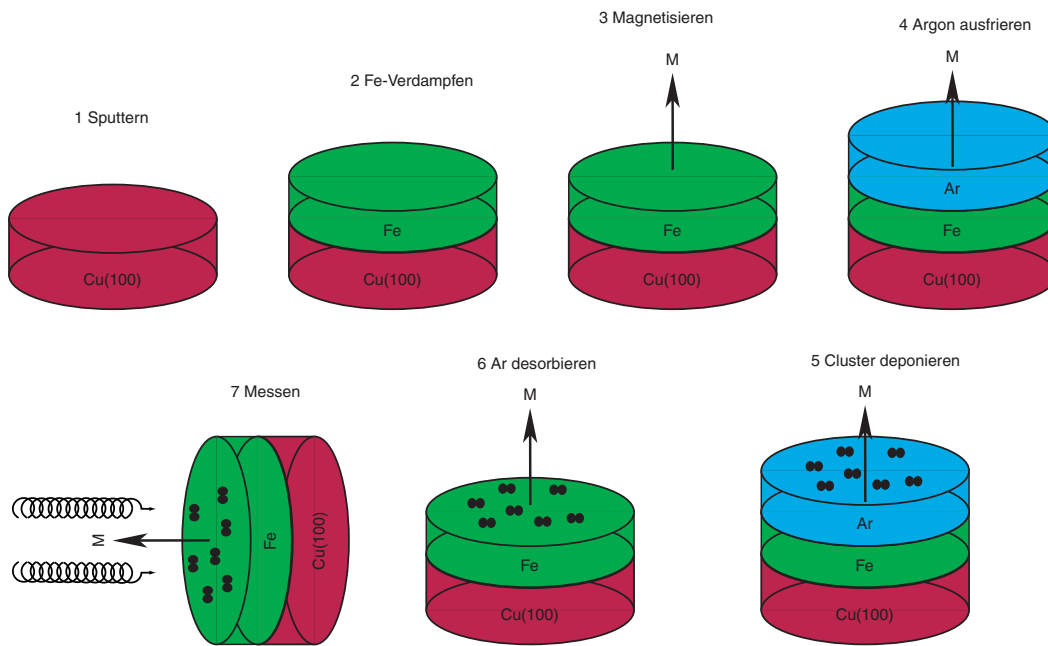
Nachfolgend werden Argonmultilagungen bei einer Temperatur von 30K aufgebracht. Hierzu wird eine selbstgebaute Gasdusche genutzt, deren Aufgabe darin besteht lokal hohe Argonpartialdrücke zu erzeugen, ohne das Vakuum der Kammer stark zu beeinträchtigen.

Darauf folgend werden die Cluster auf die mit Argon vorbedeckte Substratoberfläche deponiert. Hierzu werden die Einstellungen, wie obig erläutert verwendet, und Cluster mit einer Bedeckung von ca. 4% einer Monolage aufgebracht. Die Bedeckung der Cluster wird mit Hilfe der Stromdichte des Clusterstrahls bestimmt, die sich aus dem Strom des Clusterdetektors bestimmen lässt.

Die Eisenschichten einer Schichtdicke von 4ML haben die Einheitszelle des Kristallgitters und damit ein mittleres Volumen von  $12.1\text{\AA}^3$  bei einer mittleren Schichtdicke von  $1.87\text{\AA}$  [109]. Daraus errechnet sich die Zahl der Oberflächenatome zu  $1.5 \cdot 10^{13}$  Atome pro  $\text{mm}^2$ . Die Cluster werden auf eine Fläche von etwa  $3\text{mm}^2$  auf den Detektor fokussiert, daher ergibt sich für die Depositionszeit

$$t(s) = \frac{288}{I_n(nA) \cdot n(\text{Atome pro Cluster})} \quad . \quad (4.4)$$

Für die Nickelschichten erhält man die Zahl der Oberflächenatome zu  $1.6 \cdot 10^{13}$  Atome pro  $\text{mm}^2$ , errechnet aus einem Nächst-Nachbar-Abstand von  $3.52\text{\AA}$  [1]. Damit



**Abbildung 4.16:** Übersicht über die im Text beschriebenen Präparationsschritte. Die Nummern zeigen die Reihenfolge der Einzelschritte auf.

ergibt sich für die Konstante in Gleichung 4.4 bei der Deposition auf Nickelschichten ein Wert von 307. Für diese Abschätzung der Dichte der Clusteratome wird die Bedeckung für sämtliche Clustergrößen konstant gehalten, d.h. bei größeren Clustern sind die mittleren Abstände zu benachbarten Clustern größer. Aus Gleichung 4.4 ergeben sich für typische Clusterströme von nA-pA Zeiten im Bereich von 1-20min für die Deposition der Cluster. Die Cluster sind nach der Deposition auf der Oberfläche statistisch verteilt und deren Streuung folgt einer Gaußverteilung, wie Messungen des Profils des Clusterstrahls zeigen. Des Weiteren lassen sich unterschiedliche Größen bzw. Massen der Cluster unterschiedlich fokussieren. Daher ist es wichtig, eine Bedeckung an Clustern für die Versuche zu nutzen, mit der trotz Inhomogenitäten in der Clusterverteilung Agglomeration sowie Inselbildung der Cluster zu vermeiden ist.

Nach der Deposition der Cluster werden XAS oder XPS Spektren der Argonschichten gemessen, um die „Soft-Landing“ Bedingungen sicher zu stellen. Alternativ können bei der nachfolgend erläuterten Desorption des Edelgases auch Thermodesortionspektren beobachtet werden.

Die Cluster sollen in direktem Kontakt mit der Substratoberfläche gemessen werden. Daher ist es notwendig, auf der Oberfläche verbliebenes Argon zu desorbieren und dadurch sämtliche Cluster in Kontakt mit der Oberfläche zu bringen. Hierzu wird der Einkristall auf eine Temperatur von 80K schnell aufgeheizt. Dieser kühlt aufgrund seiner Ankopplung an das Kältbad der Heliumkühlung vergleichbar schnell wieder ab. Anschließend folgen die Messungen an der Probe.

Abbildung 4.16 zeigt eine Übersicht über die diskutierten Präparationsschritte in



der Reihenfolge, in der sie durchgeführt werden.



# Kapitel 5

## Präparative Messungen

Zur Präparation definierter Proben ist es erforderlich, die einzelnen Schritte der Präparation zu kontrollieren, und gegebenenfalls diese zu modifizieren, so dass die gewünschte Probe generiert und gemessen werden kann. Hierzu wurde eine Reihe unterschiedlicher Messungen im Labor und in-situ am Synchrotron durchgeführt. Ein wichtiger Punkt in der Präparation ist die Bestimmung der Dicke von Schichten. Argonmultilagungen werden ebenso wie ultradünne Metallfilme auf das Substrat aufgebracht, und deren Dicke sollte hierbei nur gering von der Gewünschten abweichen. Zu deren Bestimmung werden röntgenspektroskopische Methoden wie XAS und XPS genutzt, ebenso wie Thermodesorptionsspektroskopie TPD.

In diesem Abschnitt wird daher auf die verschiedenen präparativen Messungen eingegangen, diese erläutert und deren Ergebnisse dargestellt.

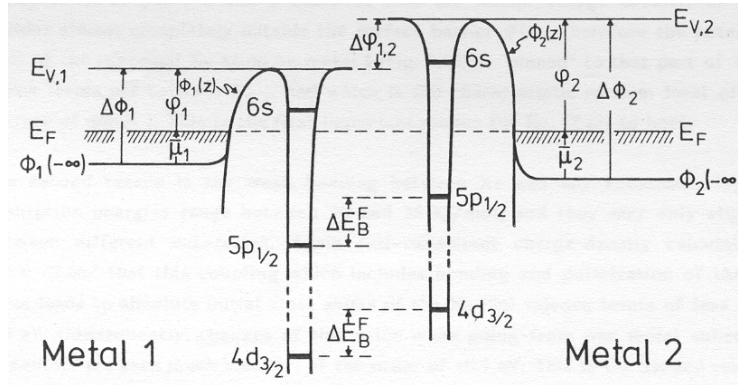
### 5.1 Bestimmung der Argon Schichtdicken: XPS

Zur Bestimmung der Schichtdicke der Argonmultilagungen, welche für den „Soft-Landing“ Prozess benötigt werden, werden XPS Messungen an den 2p Rumpfniveaus der Argonschichten durchgeführt. Die Bestimmung deren Dicke ist ein wichtiger Parameter, da bei zu dünnen Schichten die innere und kinetische Energie der Cluster nicht mehr in ausreichender Weise dissipiert werden können, und andererseits bei zu dicken Schichten die Cluster beim Abdampfen dieser desorbiert werden.

Es stellt sich heraus, dass die 2p Rumpfniveaus in Abhängigkeit der Schichtdicke schieben. Daher können die Beiträge im XPS Spektrum der Monolage und der Multilagungen getrennt und aus deren Flächenverhältnis die Schichtdicke abgeschätzt werden.

Aber warum unterscheiden sich die Rumpfniveaubindungsenergien für Edelgasatome in verschiedenen Lagen? Dieser Fragestellung wird am Beispiel von Xenon von Wandelt et al. (Übersichtsartikel [60] und Referenzen darin) im Detail nachgegangen. In Kürze: Experimentell findet man verglichen mit freien Atomen eine Verschiebung der Xe 5p Niveaus in der Energie für das auf einem Metallsubstrat deponierte Xenon. Die Größe der Verschiebung ist hierbei unabhängig vom Substratmaterial. Die kinetische Energie der XPS Elektronen setzt sich im Allgemeinen zusammen aus

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B^{\text{Fermi}} - \varphi \quad (5.1)$$



**Abbildung 5.1:** Potentialdiagramm für Xenon adsorbiert auf zwei unterschiedlichen Metalloberflächen 1 und 2. Die Differenz zwischen Fermi- ( $E_F$ ) und Vakuumenergie ( $E_{V_{1,2}}$ ) ist die Austrittsarbeit  $\varphi_{1,2}$ . Aus diesem Schema ist die Gleichheit der Differenz der Austrittsarbeiten mit der Differenz der Rumpflochbindungsenergien direkt ersichtlich. [60]

Hierbei ist  $E_B^{\text{Fermi}}$  die Bindungsenergie der Elektronen bezogen auf die Fermienergie und  $\varphi$  die Austrittsarbeit. Im Unterschied zu Metall-Metall Kontakten koppeln die elektronischen Niveaus von Edelgasen an das Vakuumniveau der Metalloberfläche. Da die kinetische Energie der Elektronen bezüglich der Fermienergie bestimmt wird ändert sich die relevante Energieskala nach

$$E_B^{\text{Vac}} = E_B^{\text{Fermi}} + \varphi \quad . \quad (5.2)$$

Die bereits erwähnte Verschiebung der Linienposition zu niedrigeren Bindungsenergien bei deponierten Xenonatomen gegenüber der freier Atome ist

$$E_B^{\text{Vac}}(5p)_{\text{gas}} = E_B^{\text{Vac}}(5p)_{\text{ads}} + \text{const.} \quad (5.3)$$

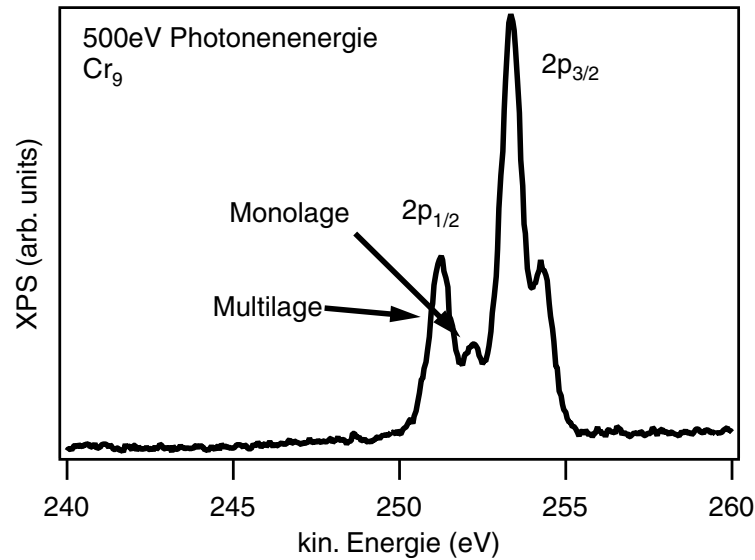
Die reduzierte Bindungsenergie des adsorbierten Xenons hat ihre Ursache in einem effizienteren Abschirmen des Lochzustands durch dessen Nähe zu den leicht polarisierbaren Ladungen des Metallsubstrats. Da die Verschiebung der Linien für sämtliche Metallsubstrate gleich ist, folgt aus Gleichung 5.2 und 5.3

$$E_B^{\text{Vac}}(5p)_{\text{ads}} = E_B^{\text{Fermi}}(5p)_{\text{ads}} + \varphi \simeq \text{const.} \quad (5.4)$$

für sämtlich Metallsubstrate. Führt man nun dieses Experiment an zwei unterschiedlichen Metalloberflächen durch, so ergibt sich aus  $E_B^{\text{Fermi}}(5p)_1 + \varphi_1 = \text{const.}$  und  $E_B^{\text{Fermi}}(5p)_2 + \varphi_2 = \text{const.}$  der Zusammenhang

$$\Delta E_B^{\text{Fermi}}(5p)_{\text{ads}} = -\Delta\varphi \quad . \quad (5.5)$$

Der Unterschied in der Bindungsenergie von Xenon adsorbiert auf verschiedenen Metallsubstraten ist demnach bezüglich des Fermienergie  $\Delta E_B^{\text{Fermi}}(5p)_{\text{ads}}$  gleich dem Unterschied der Austrittsarbeiten dieser Metalloberflächen. Diese Betrachtung ist



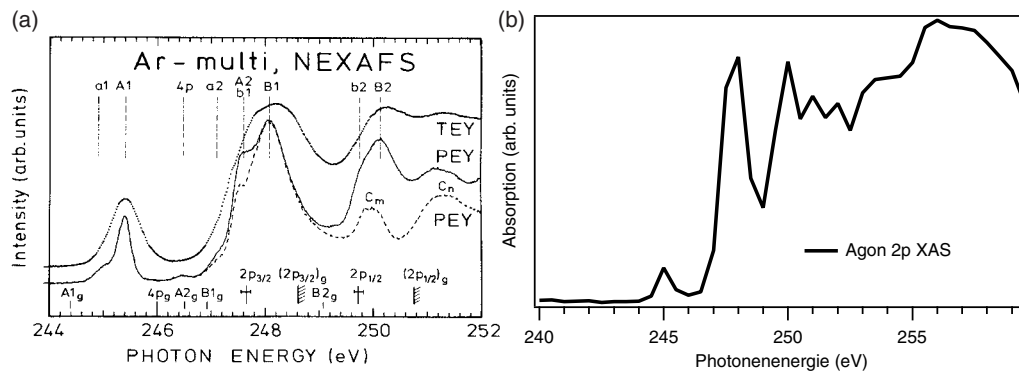
**Abbildung 5.2:** XPS Spektrum einer Argonschicht gemessen bei einer Anregungsenergie von 500eV für eine Cr<sub>9</sub> Präparation. Man erkennt die spin-bahn-aufgespaltenen 2p Rumpfniveaus. Die Beiträge der Monolage und Multilagen sind klar ersichtlich und trennbar.

insbesondere für mikroskopische Systeme richtig; daher können mit diesem Verfahren die Austrittsarbeiten verschiedener Oberflächenstrukturen wie beispielsweise Stufenkanten etc. bestimmt werden.

Mit dieser Betrachtung sind somit die zwei Parameter eingeführt, die den beschriebenen Effekt im Wesentlichen erklären. Einerseits hat eine Änderung der Austrittsarbeit für die verschiedenen Lagen der in den Experimenten verwendeten Argonschichten Einfluss auf die energetische Lage der Rumpfniveaus und andererseits ist die Abschirmung des Lochzustands durch Bildladungseffekte für Atome, die weiter von der Substratoberfläche entfernt sind, geringer. Daher lassen sich die Beiträge im XPS Spektrum der Monolage von den Multilagen trennen und es lässt sich aus den Flächen der Mono- und Multilagenmaxima eine Abschätzung über die Schichtdicke vornehmen.

Abbildung 5.2 zeigt XPS Spektren von Argonmultilagen nach Deposition der Cluster. Da es mit der bisherigen Apparatur nicht möglich ist, XPS an den Clustern zu messen<sup>1</sup>, werden die Schichtdicken an einer beliebigen Stelle auf dem Substrat gemessen. Durch die Präparation dieser Schichtdicken mit Hilfe einer Gasdusche ist aber eine homogene Schichtdicke zu erwarten. Die Schichtdicke wurde jeweils nach Deposition der Cluster bestimmt, und die Präparation je nach Notwendigkeit nach-

<sup>1</sup>Da die Oberfläche des Cu-Einkristalls nicht in der Drehebene des Manipulators liegt und das Koordinatensystem des Manipulators (x-,y-,z-Verschiebung) gegenüber der Achse der einfallenden Synchrotronstrahlung verkippt ist, hat eine Änderung des Winkels zwischen Probe und Synchrotronstrahl eine nicht vorhersagbare Korrelation. Daher ist es nicht möglich, den Fokus des Strahlrohrs, den Fokus des Elektronenanalysators sowie die Cluster auf der Probe zusammen zu bringen. Aus diesem Grund wird aktuell eine neue Spektroskopiekammer aufgebaut, die XPS an den Clustern ermöglicht.



**Abbildung 5.3:** (a) NEXAFS Spektrum von Argonmultilagern ( $> 50ML$ ). Oberflächen und Festkörperbeiträge zum Spektrum lassen die Schichtdicken grob abschätzen. TEY und PEY Spektren sind in der Abbildung zu sehen. Maxima, die mit Großbuchstaben (z.B. A1) benannt werden, gehören zu Festkörperähnlichen Resonanzen, Maxima mit Kleinbuchstaben (z.B. a1) können Resonanzen an der Oberfläche zugeordnet werden. Label mit Index g sind die zugehörigen Positionen der Resonanzen freier Atome. [199] (b) Argon 2p XAS Spektren eines dünnen Argonfilm.

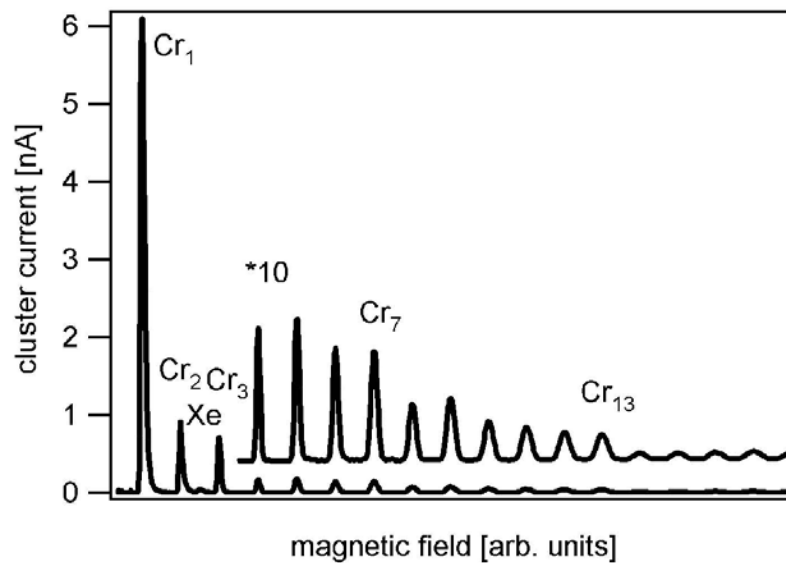
justiert bis die Prozedur die notwendige Reproduzierbarkeit und eine Schichtdicke von  $\sim 10ML$  aufweist.

Der Elektronenanalysator wurde erst zu einem späteren Zeitpunkt in die Spektroskopiekammer eingebaut, daher wurde für manche Proben XAS Messungen zur Schichtdickenbestimmung der Argonschichten durchgeführt. Mit Hilfe der 2p XAS Messungen kann man einerseits nachweisen, dass Argon auf der Probe ist, und andererseits kann die Schichtdicke abgeschätzt werden. In den XAS Spektren lässt sich zwischen Oberflächen- und Volumenanteilen unterscheiden (siehe Abbildung 5.3(a) [199]). Aufgrund dieser Unterscheidung kann man aus den relativen Höhen der Maxima für dünne Filme die Schichtdicke abschätzen. Diese Schichtdickenbestimmung ist aber offensichtlich schwierig und weniger exakt wie die mit XPS und wurde daher nur solange genutzt, wie kein Elektronenspektrometer verfügbar war. Abbildung 5.3(b) zeigt gemessene XAS Spektren. Die Unterscheidung der Oberflächen- und Festkörperbeiträge ist in den vorliegenden Spektren schwierig.

Die Schichtdicken der Argonschichten können nicht nur spektroskopisch, sondern auch während der (sorgfältigen) Desorption abgeschätzt werden. Hierzu wird ausgenutzt, dass die Bindungsenergie der Multilagern niedriger ist verglichen mit der der Monolage. Daher kann man im Gesamtdruck ein zweimaliges Ansteigen beobachten und auf diese Weise sicherstellen, Mono- und Multilagern, d.h. ausreichend dicke Schichten, für das „Soft-Landing“ präpariert zu haben.

## 5.2 Massenspektren

Massenspektren der Clusterquelle können durch Aufzeichnen des Stromes des Detektors bei gleichzeitigem Ändern des Magnetfeldes gemessen werden. Diese werden optimalerweise nach der Justage der einzelnen Komponenten (siehe Abschnitt 4.5)



**Abbildung 5.4:** Massenspektrum von Chromclustern. Details sind in [84] zu finden.

aufgenommen. Anhand dieser Massenspektren können die Möglichkeiten dieser Clusterquelle aufgezeigt und die Bereiche der Messungen erläutert werden. Die Ergebnisse weiterer Elemente zur Clustererzeugung sind im Detail in [84] zu finden.

Abbildung 5.4 zeigt das Massenspektrum von Chromclustern. Man sieht einen starken Abfall der Clusterströme mit steigender Clustergröße, der dem Potenzgesetz aus Gleichung 4.2 von Seite 58 genügt. Zusätzlich zu diesem Abfall sind weitere Strukturen im Verlauf der Maximalströme der Cluster zu finden. Einen starken Abfall der Intensität ist bei einer Clustergröße von 13 Atomen pro Cluster zu finden. Dieser Übergang lässt sich mit einem geometrischen Schalenabschluss, der typisch für ikosaedrische und fcc Clusterstrukturen ist, erklären. Einen weiteren Abfall des Clusterstroms ist beim Übergang von sieben nach acht Atomen pro Cluster zu beobachten. Dieser hat seine Ursache in einem icosahedralen Unterschalenabschluss. Detailliert sind diese Ergebnisse und Phänomene in ([84] und Referenzen darin) beschrieben. Neben den Chromclustern ist auch Xenon im Massenspektrum zu finden. Dieses hat seinen Ursprung aus dem Sputterprozess, der ja mit Xenon durchgeführt wird. Mehrfach geladene Cluster sind in dem Spektrum nicht zu finden, daher können die Cluster perfekt nach ihren Massen getrennt werden. Aufgrund des Abfalls des Clusterstroms bei  $\text{Cr}_{13}$  werden die Depositionszeiten für größere Cluster vergleichbar lang, so dass in dieser Arbeit der Größenbereich von  $\text{Cr}_1$  bis  $\text{Cr}_{13}$  untersucht wurde.

Abbildung 5.5 zeigt das Massenspektrum der Gadoliniumcluster. Das Spektrum zeigt eine Vielzahl von Maxima, die sich bereits ab einer Größe von zwei Gadoliniumatomen pro Cluster nicht mehr vollständig trennen lassen. Das Auftreten der Oxide in dem Spektrum hat seine Ursache in der Reaktivität des Gadoliniums. Das Gadoliniumtarget ist während seiner Lagerung und des Einbaus Luft ausgesetzt. Dieser

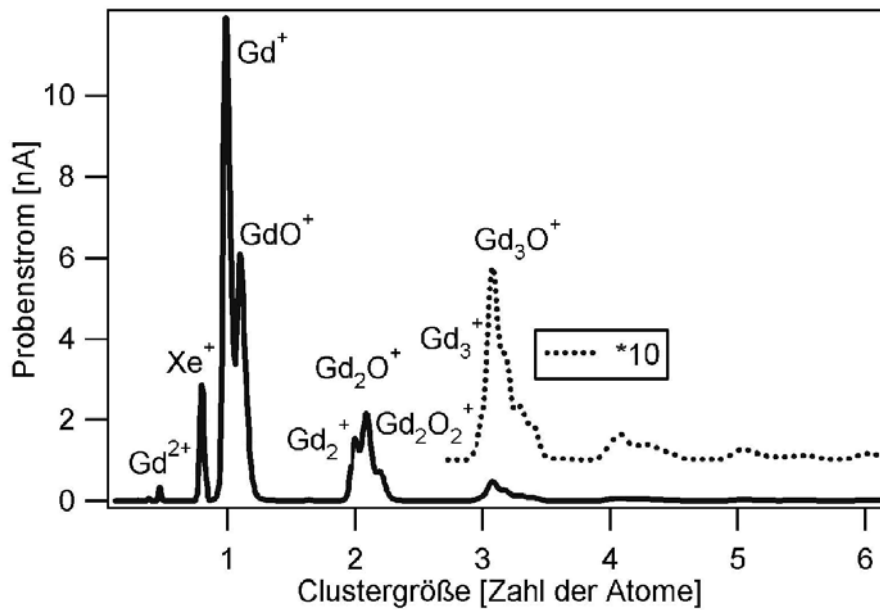


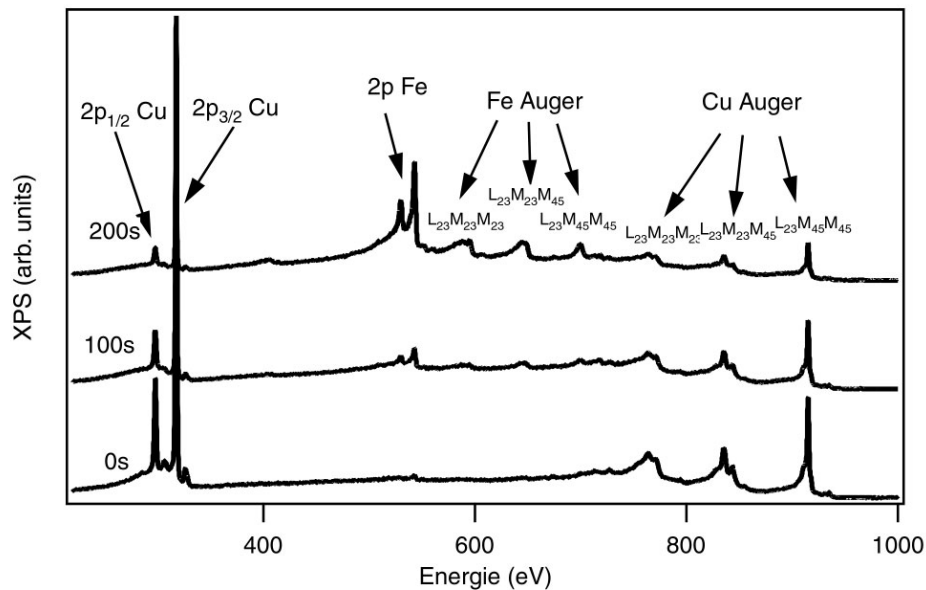
Abbildung 5.5: Massenspektrum von Gadolinium.

Kontakt mit Luftsauerstoff führt zu der Bildung von Oxiden an der Oberfläche des Gadoliniums. Diese Anwesenheit von Gadoliniumoxid am Ort des Sputterns führt direkt zum beobachteten starken Auftreten der Oxide im Massenspektrum. Wie in dem Spektrum ersichtlich lassen sich nur die Monomere und Dimere von deren Oxiden trennen und daher beschränkt sich die Untersuchung der Gadoliniumcluster der vorliegenden Arbeit auf diese. Neben den gewünschten Clustern und Oxiden ist im Massenspektrum auch Xenon vom Sputterprozess und ein kleiner Anteil doppelt geladener Atome vorhanden. Der Anteil doppelt geladener Monomere ist aber zu gering, um einen signifikanten Beitrag an größeren mehrfach geladenen Clustern im Monomer bzw. Dimersignal zu liefern.

### 5.3 Kalibration des Verdampfers

Einer der sensibelsten Schritte in der Probenpräparation ist das Aufwachsen der Metallfilme für das Ausrichten der Clustermomente. Die Fe/Cu(100) Schichten müssen mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 0.5\text{ML}$  aufgebracht werden, um die parallel zur Probennormale stehende Magnetisierung zu erreichen. Daher wird die Bestimmung und Überwachung der Schichtdicken der unterschiedlichen Präparationen sorgfältig mit den nachfolgend erläuterten Methoden durchgeführt. Außerdem wurde der Verdampfer bereits im Labor kalibriert. Neben den nachfolgend erläuterten Methoden sind natürlich auch die magnetischen Eigenschaften der Schichten ein guter Indikator für die Schichtdicke (siehe Abschnitt 5.4).





**Abbildung 5.6:** XPS Spektrum bei Anregungsenergie von 1253.6eV (Mg K<sub>α</sub>). Das Spektrum eines gereinigten Cu-Kristalls sowie die Spektren nach Aufdampfen von 100s und 200s Eisen sind eingezeichnet. Die einzelnen Maxima sind elektronischen Übergängen zugeordnet.

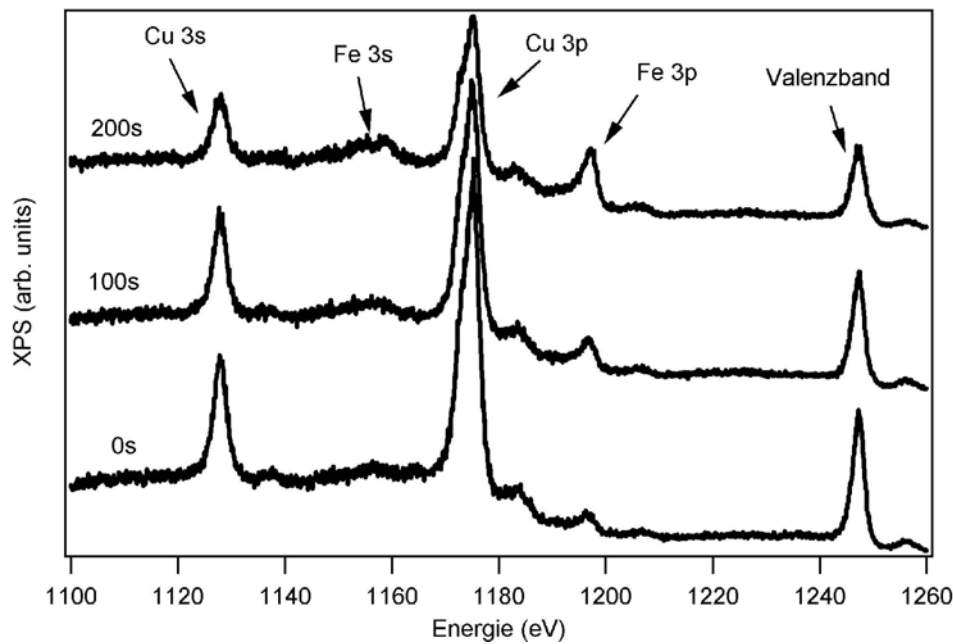
### 5.3.1 Mittels XPS

Im folgenden Abschnitt werden die Methode und Ergebnisse der Kalibration mittels der Photoelektronenspektroskopie erläutert. Im Labor wurden die Verdampfungseigenschaften des Verdampfers charakterisiert, um definierte Schichtsysteme während der Messzeiten präparieren zu können.

Die Proben wurde, wie bereits in Abschnitt 4.5 erläutert, hergestellt. Die Präparationsschritte bis zum Aufdampfen des Eisen wurden hierfür durchgeführt. Um reproduzierbare Schichten zu erhalten wurde für das Verdampfen des Eisens eine Spannung von 738mV bis 740mV am Eisenblech verwendet. Die Menge an verdampftem Eisen wird dann über die Verdampfungszeit festgelegt. Die Wahl der Zeit als Parameter der Schichtdicke hat gegenüber der Spannung am Blech den Vorteil der Linearität.

Die genutzte Röntgenröhre kann Aluminium und Magnesium K<sub>α</sub> Strahlung emittieren. Allerdings sind für Al K<sub>α</sub> die Fe 2p Photoelektronen energetisch an derselben Position zu finden wie die Fe Augerelektronen, weswegen die Messungen ausschließlich mit der Mg K<sub>α</sub> Anode durchgeführt wurden.

Abbildung 5.6 zeigt XPS Spektren von dem gereinigten Kupferkristall, sowie zweier unterschiedlich stark mit Eisen bedeckter Oberflächen dieses Kristalls. Im Spektrum der sauberen Oberfläche sind die spin-bahn-aufgespaltenen Kupfer 2p Rumpfniveaus zu sehen, genauso wie die Augerelektronen des Zerfalls des 2p Rumpflochs. Die beiden weiteren Spektren wurden von Proben mit unterschiedlicher Eisenbedeckung aufgenommen. Zusätzlich zu den Maxima des Kupfers sind die 2p Niveaus des Eisens und die Augerelektronen aus deren Zerfall zu identifizieren. Im Spektrum der gerei-

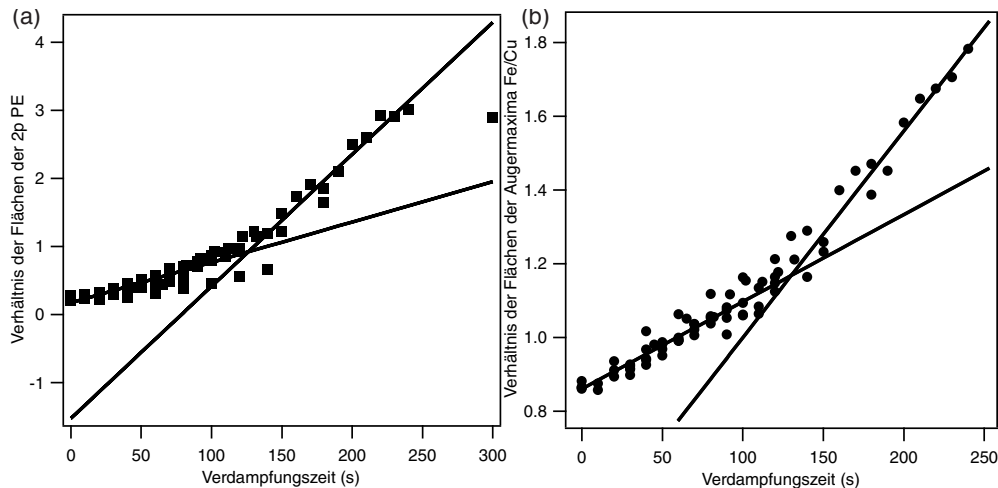


**Abbildung 5.7:** Spektrum eines gereinigten Cu-Kristalls sowie die Spektren nach Aufdampfen von 100s und 200s Eisen sind eingezeichnet. Die Zustände des 3s, 3p und Valenzbands sind für Fe und Cu klar ersichtlich.

nigten Cu-Oberfläche ist ein geringer Restanteil Eisen (siehe 2p Photoelektronen) zu finden, der während vieler Präparationen in den Kristall diffundiert ist. Aufgrund seiner geringen Menge ist dieser Anteil an Eisen aber irrelevant für die Schichtpräparationen der Clustermessungen. An diesem Beispiel sieht man die Stärke von XPS zum Überprüfen der Sauberkeit der Probe, nicht nur zur Bestimmung der Eigenschaften der Eisenschichten.

Abbildung 5.7 zeigt Spektren derselben Schichtpräparationen in einem höheren Energiebereich. Dieser beinhaltet die Elektronen der 3s und 3p Anregung des Eisens und des Kupfers sowie deren Valenzbandanregungen. Darin sind die Maxima der Cu 3s und 3p Anregung im Spektrum der sauberen Oberfläche klar zu erkennen und mit steigender Dicke des Eisens wachsen die Maxima der Fe 3s und 3p Anregung. Diese Änderung der Intensitäten in Abhängigkeit der Schichtdicke werden zu deren Kalibration verwendet.

Mit zunehmender Dicke der Eisenschicht nehmen die Flächen der Maxima des Eisens zu, die des Kupfers ab. Bei Lage für Lage Wachstum hat das Verhältnis der Flächen einer Anregung, zum Beispiel der Quotient  $Fe_{2p}/Cu_{2p}$  der 2p Elektronen, eine konstante Änderung dieses Quotienten zur Folge. Bei Beginn einer neuen Lage ändert sich die Steigung und es ist ein Knick im Verlauf erkennbar. Anhand eines solchen Knicks können die Verdampfungszeiten für eine Atomlage bestimmt werden. In Abbildung 5.8(a) ist der Quotient der Flächen der Fe 2p und Cu 2p Anregung gegen die Verdampfungszeit aufgetragen. Die Flächen der einzelnen Maxima wurden integriert und der Untergrund durch Fitten einer Gerade und deren Subtraktion, korrigiert. Bei einer Verdampfungszeit von etwa 125s ist ein Knick zu sehen, der den



**Abbildung 5.8:** Fe/Cu Verhältnis der Flächen von (a) der 2p Elektronen und (b) der Augerelektronen.

Beginn einer neuen Lage markiert. Weitere Verhältnisse der Flächen von Maxima sollten dieses Ergebnis reproduzieren. In Abbildung 5.8(b) sind die Verhältnisse der Flächen der drei LMM-Augermaxima gegen die Verdampfungszeit aufgetragen. Bei einer Verdampfungszeit von  $125\text{s} \pm 15\text{s}$  ist ein Knick zu finden, der den Beginn einer neuen Lage repräsentiert. Die Analyse der Flächen der 3p Anregung liefert ebenfalls einen Knick bei  $125\text{s} \pm 15\text{s}$ . Die Flächen der 3s Anregungen insbesondere des Eisens sind hingegen zu klein, um sinnvolle Ergebnisse zu liefern. Man kann also mit diesen Einstellungen des Verdampfers in  $125\text{s} \pm 15\text{s}$  eine Monolage Eisen auf den Kupferkristall aufdampfen.

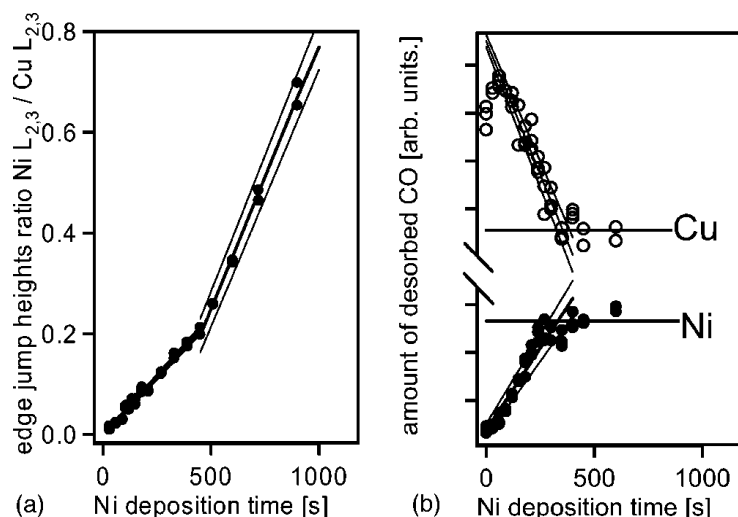
Für die Präparation der Schichten für die Messungen an den Clustern wurde eine Spannung des Verdampfers von 738mV-740mV und eine Verdampfungszeit von 480s gewählt. Die so präparierten Schichtdicken entsprechen den dazu bestimmten magnetischen Eigenschaften, verglichen mit den Literaturwerten (siehe Abschnitt 4.4).

### 5.3.2 Weitere Kalibrationsmöglichkeiten

Nachfolgend werden in diesem Abschnitt weitere Durchführungen der Kalibration der Verdampfungsrate besprochen, die für die Experimente genutzt wurden. Insbesondere die Kalibration für die Präparation der Nickelschichten wird hierbei besprochen, da zum Zeitpunkt der Messungen an Nickelschichten noch kein Elektronenanalysator installiert war.

#### XAS zur Schichtdickenbestimmung der Ni/Cu(100) Schichten.

Für Messungen der  $\text{Cr}_N/\text{Ni}$  Cluster wurde die Kalibration mit Hilfe von XAS vorgenommen. Wie bereits bei der Kalibration mittels XPS ausgenutzt, ändert sich mit zunehmender Schichtdicke des Nickels nach dem Auffüllen einer vollständigen La-

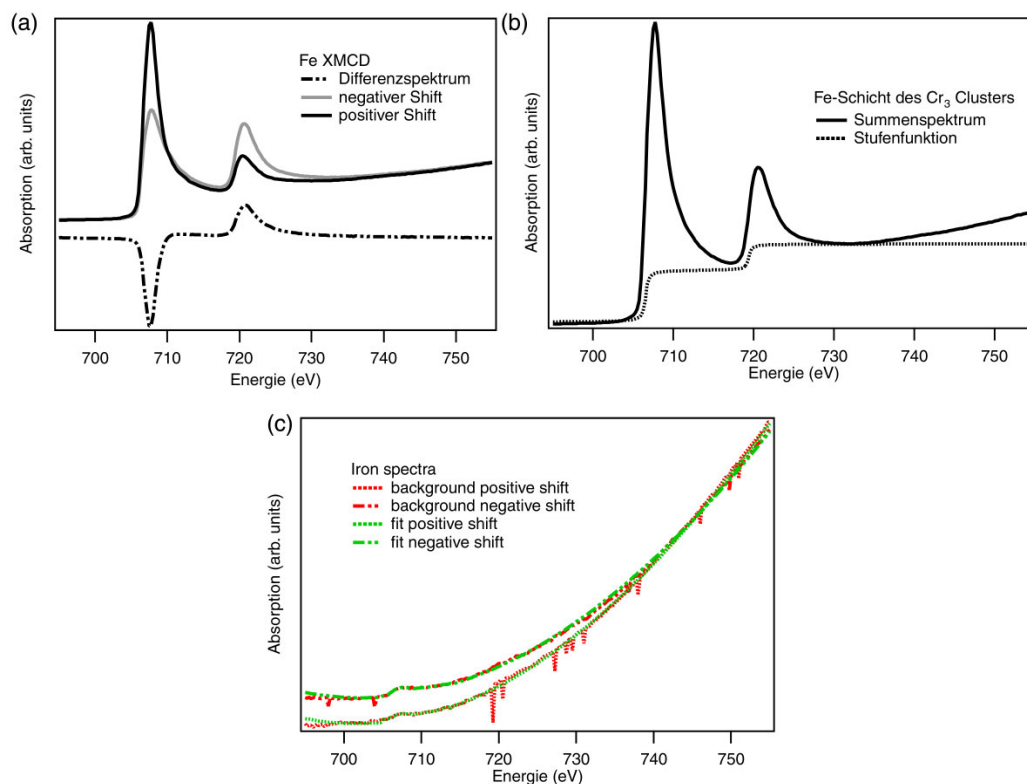


**Abbildung 5.9:** (a) Verhältnis der Ni  $L_{2,3}$  zu Cu  $L_{2,3}$  Kantensprünge in Funktion der Verdampfungszeit des Nickels (b) Offene Kreise (Cu) und geschlossene Kreise (Ni) geben die integrierten Intensitäten von Maxima in den CO Thermodesorptionsspektren verschiedener Ni-Verdampfungszeiten an. Horizontale Linien geben die Sättigungswerte an. Diese Ergebnisse wurden [114] entnommen.

ge die Steigung in einem Graphen der die Depositionszeit gegen die Verhältnis der Kantensprünge zeigt. Eine solche Grafik ist in Abbildung 5.9(a) abgebildet. Für diese Abbildung wurden Nickelschichten verschiedener Dicke mit XAS spektroskopiert und das Verhältnis von Cu zu Ni aus den jeweiligen Kantensprüngen nach den Absorptionsresonanzen verwendet. Das Verhältnis der Kantensprünge nach der Resonanz ist abhängig von der Dicke der Nickelschicht, und weist für Lage-für-Lage Wachstum einen Knick beim Beginn einer neuen Lage auf. Auf diese Weise kann die Verdampfungsrate bestimmt werden. Für die Präparationen der in der vorliegenden Arbeit benötigten Schichten in einer Dicke von 20-40ML wurden Erfahrungswerte früherer Arbeiten [83, 114, 138] im Verhältnis der Kupfer zu Nickel Kantensprünge verwendet.

### Kalibration des Verdampfers mittels Thermodesorptionsspektroskopie

Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) eignet sich ebenfalls zur Bestimmung der Aufdampftrate des Verdampfers. Für die Durchführung der Titrationsexperimente wurde Kohlenmonoxid zur Desorption verwendet. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergie des CO an Kupfer und Nickel kann man Desorption von diesen beiden Elementen unterscheiden, da sie bei unterschiedlichen Temperaturen stattfindet. Für die Messungen wurde CO bei tiefen Temperaturen ausgefroren ( $\sim 100\text{K}$ ), die so präparierte Probe langsam ( $\sim 2\text{K/s}$ ) auf  $450\text{K}$  aufgeheizt, und gleichzeitig mit Hilfe des Massenspektrometers der CO Partialdruck sowie die Proben temperatur aufgezeichnet. Aus den Flächen der Peaks, resultierend aus der CO Desorption von Kupfer und Nickel, kann der Nickelbedeckungsgrad bestimmt werden. Abbildung 5.9(b) zeigt der Verlauf der integrierten Intensitäten der CO Desorption von Kupfer (offene Kreise) und Nickel (geschlossene Kreise). Die horizontalen Linien sind



**Abbildung 5.10:** (a) XMCD Spektren der ultradünnen Eisenschichten auf Cu(100). Das zugehörige Differenzspektrern sind ebenfalls eingezeichnet. (b) Summenspektrum einer Fe Schicht. Die zugehörige Stufenfunktion ist eingezeichnet. (c) Hintergrundspektren der sauberen Cu(100) Oberfläche im Energiebereich der Eisenabsorption. Man sieht eine Restkontamination Eisen an der Kupferoberfläche.

die Sättigungswerte für die Desorption von den jeweiligen Elementen. Aus den TDS Spektren kann daher Informationen über die Verdampfungsrate des Verdampfers gewonnen werden. Andererseits ermöglicht TDS die Gewinnung von Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit des Cu(100) Substrats.

## 5.4 Magnetische Eigenschaften ultradünner Übergangsmetallschichten

In diesem Abschnitt werden die magnetischen Eigenschaften der Schichtpräparationen präsentiert und diskutiert. In Abschnitt 4.4 wurde bereits ein Überblick der magnetischen Eigenschaften von Fe/Cu(100) Schichten der Literatur erläutert. In der nun anschließenden Diskussion wird darauf Bezug genommen.

### 5.4.1 XMCD: Fe/Cu(100)

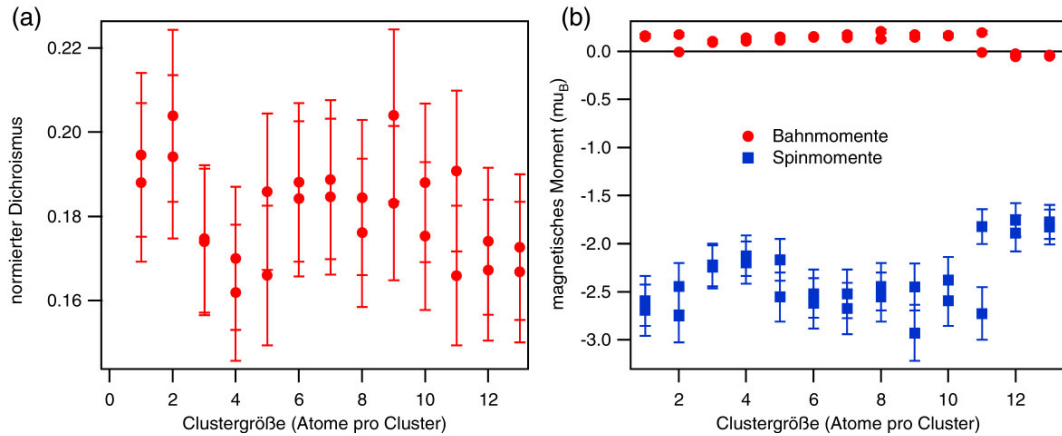
Für jede Präparation und Messung der Cluster wurden die magnetischen Eigenschaften der zugehörigen Eisenschichten unter Ausnützung des zirkularen Röntgenschroterismus (XMCD) gemessen, um das präparierte System bestmöglich zu definieren und

Größe	N. Dichr. [%]	Spinmoment [ $\mu_B$ ]	Bahnmoment [ $\mu_B$ ]	Verhältnis $\langle L \rangle / \langle S \rangle$	Verhältnis $L_3/L_2$
Gd <sub>1</sub>	-16.1	-1.70	-0.09	0.056	3.2
Gd <sub>1</sub>	-15.6	-1.71	-0.05	0.032	3.1
Gd <sub>1</sub>	-6.6	-1.54	0.53	-0.342	3.1
Gd <sub>1</sub>	-7.6	-1.24	0.25	-0.20	3.1
Gd <sub>2</sub>	-13.4	-1.70	0.11	-0.067	3.1
Gd <sub>2</sub>	-23.6	-1.80	-0.62	0.347	3.3
Gd <sub>2</sub>	-13.8	-1.47	-0.08	0.053	3.1
Gd <sub>1</sub> O	-14.2	-1.71	0.06	-0.032	3.1
Gd <sub>1</sub> O	-9.3	-1.30	0.15	-0.12	3.2
Gd <sub>2</sub> O	-13.0	-1.64	0.10	-0.062	3.1
Gd <sub>2</sub> O	-15.0	-1.65	-0.05	0.029	3.1
Gd <sub>2</sub> O	-16.3	-1.53	-0.23	0.149	3.1
MW	13.7±4.5	-1.58±0.17	0.007±0.28	-0.013±0.17	3.1±0.6

**Tabelle 5.1:** Die Clustergröße der Gadoliniumcluster, der normierte Dichroismus der  $2p_{3/2}$  Absorptionskante, die Spinmomente pro Atom, die Bahnmomente pro Atom, das Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten und das Verhältnis der Flächen der Summenspektren der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Kante. Die Mittelwerte sind in die Tabelle eingefügt.

um die Vergleichbarkeit der verschiedenen Clustermessungen zu erhöhen. Mögliche Korrelationen zwischen den magnetischen Eigenschaften der Eisenschichten und den deponierten Clustern können so aufgespürt werden. Die Spektren der Eisenschichten wurden, wie die Messungen an den Clustern, im TEY gemessen. Die Präparation der Eisenschichten wurde bereits in Abschnitt 4.5 erläutert. In Abbildung 5.10(a) sind die Eisen 2p Absorptionsspektren, welche mit zirkularer Photonenhelizität gemessen wurden, sowie die zugehörigen Differenzspektren abgebildet. Man erkennt die Maxima der spin-bahn-aufgespaltenen  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Rumpfniveaustände. Aufgrund des großen Signal zu Rausch Verhältnisses waren kurze Messzeiten pro Datenpunkt ausreichend, um Spektren hoher Qualität zu messen. Die XMCD Eisenspektren wurden mit einer Schrittweite von  $\Delta E=250\text{meV}$ , einer Messdauer von 1s pro Messpunkt und insgesamt 181 Messpunkten pro Spektrum aufgezeichnet. In der Regel wurden die Messungen an den Eisenschichten nach den Messungen der Clusterspektren durchgeführt, so dass die Proben ein Alter zwischen 2h und 3h hatten.

Für die Auswertung wurden folgende Operationen auf die Spektren der Eisenabsorption angewendet: Die Spektren der Eisenschichten werden auf den Strom des Refokussierspiegels normiert; Hintergrundspektren wurden im Energiebereich der Eisen 2p Absorption gemessen und ebenfalls auf den Refokussierspiegelstrom normiert. In Abbildung 5.10(c) sind die Hintergrundspektren einer sauberen Cu(100) Oberfläche abgebildet. Man sieht in dem Spektrum eine Restkontamination Eisen, daher ist es notwendig solche Hintergrundspektren von den Eisenspektren zu subtrahieren,



**Abbildung 5.11:** (a) Normierter Dichroismus der Eisen  $2p_{3/2}$  Absorptionsmaxima in Abhängigkeit der Clustergröße der zugehörigen Chromcluster (b) Magnetische Spin- und Bahnmomente der Eisenschichten gegen die Größe der zugehörigen Cluster.

um die Beiträge des Untergrunds von den Beiträgen der Eisenschichten zu trennen. Aufgrund des großen Rauschens in den Hintergrundspektren werden diese gefittet, und in der weiteren Auswertung die Fits der Hintergrundspektren verwendet. Bei der Hintergrundsubtraktion werden die Hintergrundspektren polarisationsabhängig von den Spektren der Eisenschichten subtrahiert, nachdem sie im Anfangsbereich der Spektren vor dem  $2p_{3/2}$  Absorptionsmaximum auf dieselbe Höhe multipliziert wurden. Einen Überblick über die Auswertungsmöglichkeiten von XMCD Absorptionsspektren ist in Anhang A gegeben. Aus den Einzelspektren der Eisenschichten werden durch Addition und Subtraktion Summen- und Differenzspektren erzeugt, die für die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Fe/Cu(100) Schichten benötigt werden. Vor der Integration der Flächen wird von den Summenspektren eine geeignete Stufenfunktion<sup>2</sup> subtrahiert. In Abbildung 5.10(b) ist das Summenspektrum einer Fe/Cu(100) Schicht zusammen mit der zugehörigen Stufenfunktion abgebildet. Für das Finden der Integrationsgrenzen der Flächenintegration werden die Maxima der  $2p_{3/2}$  Absorptionsmaxima bestimmt und die Integrationsgrenzen in Abhängigkeit der Maximapositionen gesetzt.

In der Literatur findet man den normierten Dichroismus als Maß für die Magnetisierung. Da dabei keine einheitliche Definition des normierten Dichroismus zu finden ist, wird im Folgenden der Quotient bestehend aus der  $2p_{3/2}$  Fläche des Differenzspektrums dividiert durch die  $2p_{3/2}$  Fläche des Summenspektrums für den normierten Dichroismus verwendet. In Abbildung 5.11(a) sind die Werte des normierten Dichroismus in Abhängigkeit der Größe der zugehörigen Chromcluster abgebildet und in Tabelle 5.2 auf Seite 90 tabelliert. Der Mittelwert ist hierbei  $18.1\% \pm 1.2\%$ . Man erkennt in den Werten des normierten Dichroismus wie erwartet keinen Trend in Korrelation mit der Clustergröße. Tabelle 5.1 zeigt die Werte der Eisenschichten der Gadoliniumcluster. Hier zeigt sich ebenfalls keine Korrelation mit der Clustergröße. Die Ursache der Streuung der Werte wird nachfolgend diskutiert.

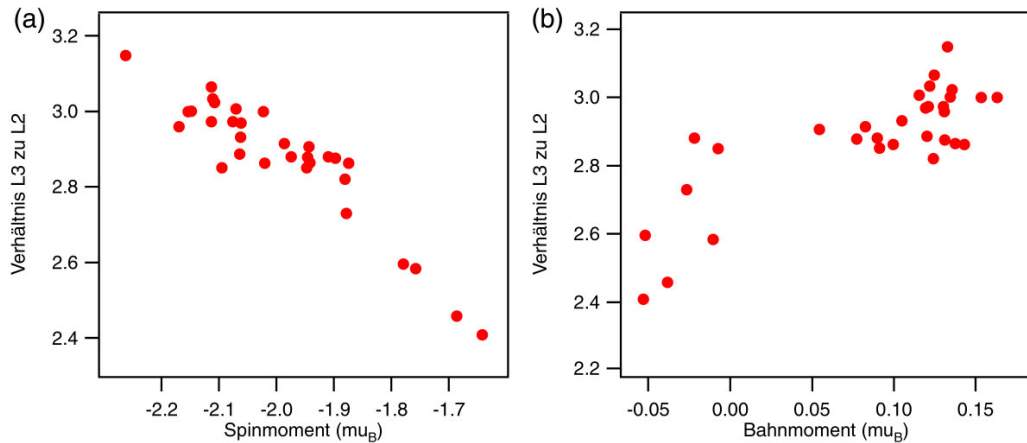
<sup>2</sup>In Anhang A.2 ist der Abzug einer Stufenfunktion im Detail beschrieben.

Größe	N. Dichr. [%]	Spinmoment [ $\mu_B$ ]	Bahnmoment [ $\mu_B$ ]	Verhältnis $\langle L \rangle / \langle S \rangle$	Verhältnis $L_3/L_2$
1	18.8	-2.59	0.14	0.058	5.0
1	19.4	-2.69	0.16	0.060	5.0
2	19.4	-2.75	0.17	0.063	5.6
2	20.3	-2.45	0.01	0.003	4.0
3	17.5	-2.22	0.09	0.040	3.8
3	17.4	-2.24	0.11	0.047	3.8
4	17.0	-2.20	0.10	0.047	3.9
4	16.2	-2.13	0.14	0.066	3.6
5	16.6	-2.17	0.12	0.053	3.9
5	18.6	-2.55	0.15	0.058	4.9
6	18.4	-2.52	0.15	0.058	4.8
6	18.8	-2.62	0.15	0.059	5.3
7	18.9	-2.67	0.17	0.064	5.6
7	18.5	-2.52	0.14	0.056	4.8
8	18.4	-2.45	0.12	0.051	4.3
8	17.6	-2.55	0.21	0.081	5.4
9	18.3	-2.45	0.14	0.058	4.2
9	20.4	-2.93	0.17	0.059	6.5
10	17.5	-2.38	0.17	0.071	4.1
10	18.8	-2.60	0.16	0.062	4.9
11	19.1	-2.73	0.19	0.071	5.4
11	16.6	-1.89	-0.01	-0.006	2.7
12	17.4	-1.89	-0.03	-0.014	2.8
12	16.7	-1.76	-0.06	-0.032	2.7
13	16.7	-1.77	-0.04	-0.023	2.7
13	17.3	-1.83	-0.05	-0.029	2.7
MW	18.1±1.2	-2.36±0.33	0.11±0.08	0.04±0.03	4.3±1.1

**Tabelle 5.2:** Die Größe der Chromcluster, der normierte Dichroismus, die Spin- und Bahnmomente pro Atom, das Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten und das  $L_3/L_2$  Verhältnis. Die Mittelwerte sind in die Tabelle eingefügt.

Mit Hilfe der XMCD Summenregeln, die in Abschnitt 3.2 erläutert wurden, werden die Spin- und Bahnmomente für die Eisenschichten bestimmt. Für die Bestimmung der Werte wird ein Polarisationsgrad von  $90\% \pm 2\%$  für die einfallende Synchrotronstrahlung angenommen [155]. Die Zahl der d-Löcher  $n_h$  wird zu  $n_h = 3.4$  gesetzt [72,80]. In Abbildung 5.11(b) sind die magnetischen Spin- und Bahnmomente gegen die Größe der auf die Eisenschichten deponierten Cluster abgebildet. Man sieht





**Abbildung 5.12:**  $L_3/L_2$  Verhältnis der Summenspektren gegen (a) Spinmomente (b) Bahnmomente.

aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen eine antiparallele Kopplung zwischen den Spin- und Bahnmomenten. Die Eisenschichten, die für die Chromcluster der Größen zwölf und dreizehn Atome pro Cluster präpariert wurden zeigen hingegen eine parallele Kopplung zwischen Spin- und Bahnmomenten der Eisenschichten. Allerdings ist gerade die Bestimmung der Bahnmomente aufgrund deren Kleinheit schwierig, da die Subtraktion der Hintergrundspektren den Untergrund nicht vollständig korrigiert. Daher kann die unterschiedliche Kopplung der Bahnmomente an die Spinmomente seine Ursache in der ungenügenden Hintergrundbehandlung der Spektren haben. Der Mittelwert der magnetischen Spinmomente beträgt  $2.36\mu_B \pm 0.33\mu_B$  und die Mittelwerte der magnetischen Bahnmomente sind bei  $0.11\mu_B \pm 0.08\mu_B$  zu finden. Der Fehler der Spinmomente wird mit 10-15% abgeschätzt.

Das  $L_3/L_2$  Verhältnis der Flächen der Absorptionsmaxima wurde bestimmt. In Abbildung 5.12 ist das Verhältnis der Flächen der spin-bahn-aufgespaltenen Absorptionsmaxima in Abhängigkeit (a) der Spinmagnetisierung und (b) der Bahnmagnetisierung aufgetragen. Für diese Graphen wurden die Ergebnisse der Schichten von beiden, d.h. der Chrom- und Gadoliniumcluster verwendet. Man erkennt einen Zusammenhang zwischen dem  $L_3/L_2$  Verhältnis und den magnetischen Momenten der Eisenschichten.

Wie in Abschnitt 4.4 erläutert, existiert ein Zusammenhang zwischen dem  $L_3/L_2$  Verhältnis und der Schichtdicke der Eisenschicht. Eine Änderung des Verhältnisses wird für den Übergang der RT Schichten von Region I nach Region II sowie von Region II nach Region III berichtet. Da der Übergang zwischen den zwei Regionen auch eine Änderung der magnetischen Eigenschaften beinhaltet, besteht ein Zusammenhang zwischen dem  $L_3/L_2$  Verhältnis und den magnetischen Eigenschaften. Wie in Abbildung 4.10 auf Seite 66 zu sehen, ist eine Änderung des  $L_3/L_2$  Verhältnisses gerade an einem Übergang zwischen zwei Regionen zu beobachten. Daraus folgt, dass die Eisenschichten für die Clusterpräparationen gerade an dem Übergang von Region I nach Region II der TT Schichten präpariert wurden. Dieser Übergang beinhaltet nach Abbildung 5.12 einen Zusammenhang zwischen der Spin- sowie Bahnmagneti-

sierung und dem  $L_3/L_2$  Verhältnis.

Das Präparieren an dem Phasenübergang der Eisenschichten erklärt die Streuung der Werte für den normierten Dichroismus und den Spin- und Bahnmagnetismus, da eine kleine Änderung der Schichtdicke des Eisenfilms eine starke Änderung der magnetischen Eigenschaften am Rande des Phasenübergangs zeigt. Daher sind die Mittelwerte der Spinnomente gegenüber den Literaturwerten von  $2.8\mu_B$  pro Atom (siehe Kapitel 4), gerade für die Messungen an den Gadoliniumclustern reduziert. Der Einfluss der Schwankung in den magnetischen Momenten auf die magnetischen Eigenschaften der Cluster lässt sich korrigieren, wenn man die Spinnomente der Cluster auf die Werte der Spinnomente der Eisenschichten normiert und mit dem Mittelwert der Eisenspinmagnetisierung multipliziert.

Für die Präparation der Eisenschichten ist das Wachsen der Schichten bei tiefen Temperaturen mit anschließendem Heizen bis 200K gewählt worden, da man beim Wachsen der Schichten bei tiefen Temperaturen das Diffundieren von Kupfer in die Eisenschicht und insbesondere an die Schichtoberfläche unterbinden kann. Eine Oberfläche die nur aus Eisenatomen besteht ist für das Verstehen des Cluster-Substrat Systems notwendig, da die Cluster-Substrat Wechselwirkung großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Cluster hat und eine Mischung an der Oberfläche die Interpretation der Clusterergebnisse erschwert.

Adsorbatinduzierte Reorientierungsübergänge der Magnetisierung [129] zeigen den starken Einfluss von Restgasadsorption auf die magnetischen Eigenschaften der Eisenschichten. Da kein Einfluss des Probenalters auf die Magnetisierung festgestellt werden konnte, kann eine starke Verschmutzung der Probenoberfläche durch Restgasadsorption ausgeschlossen werden.

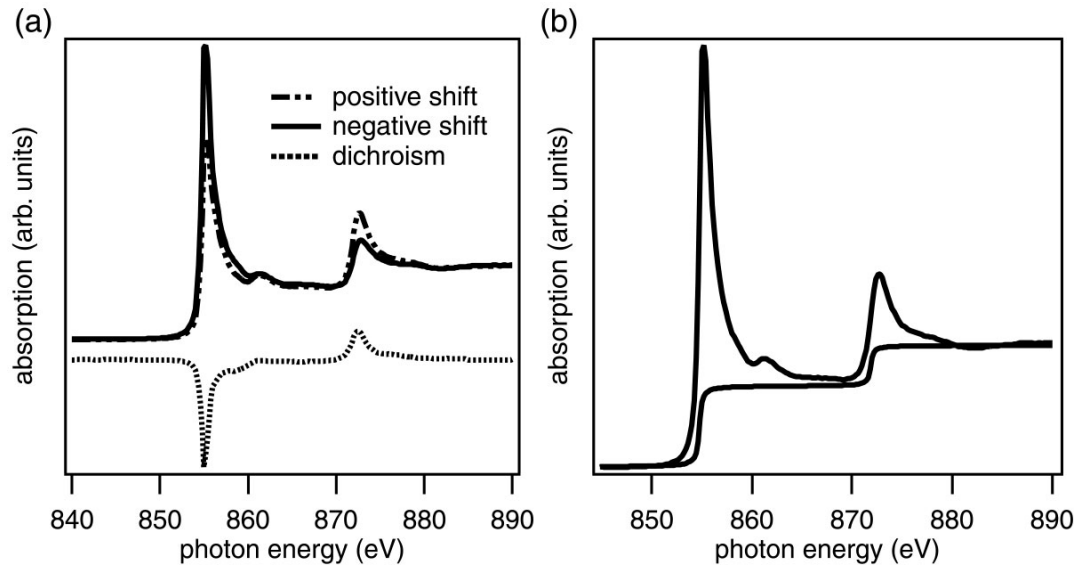
#### 5.4.2 XMCD: Ni/Cu(100)

Chromcluster deponiert auf magnetischen Nickeloberflächen besitzen ein kleines bzw. kein magnetisches Moment (siehe Kapitel 7.1). Daher sind die magnetischen Eigenschaften der zugrunde liegenden Nickelschichten mit Sorgfalt zu bestimmen, um kleine magnetische Momente der Cluster nachweisen zu können.

Die Nickelschichten wurden wie in Abschnitt 4.5 beschrieben präpariert. Da einige der Cluster mittels TEY und einige mittels PEY gemessen wurden, sind die Nickelschichten ebenfalls mit denselben Methoden (PEY oder TEY), wie die Clusterspektren gemessen worden. Tabelle 5.3 auf Seite 94 beinhaltet die Zuordnung, welche Cluster mit welcher Method gemessen wurden.

Abbildung 5.13(a) zeigt die mit zirkularer Photonenhelizität gemessenen, normierten Spektren einer Ni/Cu(100) Schicht. Man sieht die für die 3d-Übergangsmetalle typischen spin-bahn-aufgespaltenen  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Absorptionsmaxima.

Für die Auswertung dieser Spektren wurde das folgende Schema angewendet. Die Spektren der Nickelschichten werden auf den Strom des Refokussierspiegels normiert. Ein Abzug eines geeigneten Hintergrunds ist nicht notwendig, da aufgrund der großen Dichte der Nickelatome, im Unterschied zu den wesentlich dünneren Eisenschichten in Abschnitt 5.4.1, die Spektren festkörperähnlich sind und das unterliegende Kupfer



**Abbildung 5.13:** (a) Dichroismus einer Ni Schicht. (b) Summenspektrum einer Ni Schicht. Die zugehörige Stufenfunktion ist eingezeichnet.

keinen nennenswerten Beitrag zu den Spektren stellt. Die XMCD Spektren sind mit einer Schrittweite von  $\Delta E=333\text{meV}$  und einer Messdauer von 2s pro Messpunkt für die PYD Messungen und  $\Delta E=500\text{meV}$  und einer Messdauer von 1s pro Messpunkt für die TYD Messungen gemessen worden. In der Regel wurden die Nickelmessungen nach den Messungen der Clusterspektren durchgeführt, so dass die Proben ein Alter zwischen 2h und 3h hatten. Alterungseffekte sind in den Spektren der Nickelschichten nicht zu erkennen, wie der Vergleich mit Nickelspektren aus anderen Arbeiten, z.B. [83], zeigt.

Aus den Einzelspektren der mit zirkularer Helizität gemessenen Spektren werden durch Addition und Subtraktion Summen- und Differenzspektren erzeugt, die für die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Ni/Cu(100) Schichten benötigt werden. Um Drifts in den Spektren vor der Flächenintegration zu korrigieren, wird für die Differenzspektren ein Polynom und bei den Summenspektren eine Gerade im Energiebereich vor und nach den Beiträgen zum Dichroismus gefittet und subtrahiert. Vor der Integration der Flächen wird von den Summenspektren eine geeignete Stufenfunktion<sup>3</sup> angepasst und subtrahiert. In Abbildung 5.13(b) ist das Summenspektrum einer Ni/Cu(100) Schicht zusammen mit der Stufenfunktion abgebildet.

Für die Messungen an den Nickelschichten wird der normierte Dichroismus aus den Flächen der  $2p_{3/2}$  Anregung bestimmt. Der normierte Dichroismus ist, wie zuvor, definiert als die Fläche der  $2p_{3/2}$  Anregung des Differenzspektrums normiert auf die  $2p_{3/2}$  Fläche des Summenspektrums. In Tabelle 5.3 sind diese Werte tabelliert. Man sieht, die normierten Asymmetrien sind für die verschiedenen Präparationen vergleichbar stabil. Der Mittelwert beträgt  $16\%\pm 2\%$ . Für zwei Präparationen wurde aus Gründen der Zeitersparnis während der Messungen nur jeweils die Spektren einer

<sup>3</sup>In Kapitel A.2 ist der Abzug einer Stufenfunktion im Detail beschrieben.

Größe	Messung	Normierte Ni-Asymmetrie [%]
1	PYD	20
1	PYD	15
2	PYD	15
2	PYD	15
2	PYD	16
3	PYD	16
1	TYD	16
1	TYD	16
2	TYD	17
Mittelwert		16±2

**Tabelle 5.3:** Eigenschaften der Nickelschichten. Die zugehörige Clustergröße, Elektronennachweis und der normierte Dichroismus der  $2p_{3/2}$  Absorptionskante sind tabelliert.

Photonenhelizität gemessen. Dennoch konnten die jeweiligen Asymmetrien aus dem Vergleich der Verhältnisse der Flächen der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Maxima einer Helizität bestimmt und skaliert werden. Der Fehler der Messungen kann mit 10% abgeschätzt werden.

Die XMCD Summenregeln werden auf die Differenz- und Summenspektren angewendet. Die Anwendbarkeit der Summenregeln auf XMCD Nickelspektren ist gut dokumentiert [83] und die Summenregeln wurden bereits in Kapitel 3.2 erläutert. Zur Berechnung der magnetischen Momente werden verschiedene Annahmen gemacht. Die Zahl der d-Löcher  $n_h$  wird zu  $n_h=1.45$  [32, 83, 156] gesetzt. Der Beitrag des magnetischen Dipoloperators  $T_z$  wird nicht weiter berücksichtigt, d.h. man bestimmt für die Spinmomente die Werte von  $S_z + 7 \cdot T_z$ . Es wird ein Polarisationsgrad von 90% des einfallenden Röntgenlichts angenommen [155] und die berechneten Momente werden daher um den Faktor  $1/0.9$  korrigiert. Die leichte Magnetisierungsrichtung der Nickelschichten ist senkrecht zur Probenoberfläche orientiert. Deswegen stimmt mit normalem Einfall der Synchrotronstrahlung die Helizität der Photonen mit der Magnetisierungsrichtung überein, und keine weitere Korrektur der Flächen ist notwendig [183]. In Tabelle 5.4 sind die Spin-, Bahn- und Gesamtmomente sowie das Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment der Nickelschichten angegeben. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der verschiedenen Präparationen werden gebildet. Es sind nur Momente von Schichtpräparationen in die Tabelle eingefügt, von denen Spektren beider Photonhelizitäten gemessen wurden. Die Ergebnisse der beiden Präparationen bei welchen nur Spektren einer Photonhelizität gemessen wurden, wurden nicht bestimmt. Der Fehler in der Bestimmung der magnetischen Momente wird mit 10-15% abgeschätzt.

Die Werte der magnetischen Spinmomente der Nickelschichten der TYD Messungen sind vergleichbar mit Literaturwerten [11, 83, 118, 183] von  $0.6-0.9\mu_B$  pro Atom

## 5.4 Magnetische Eigenschaften ultradünner Übergangsmetallschichten 95

Größe	Spinmoment	Bahnmoment	Gesamtmoment	Verhältnis
1	0.52	0.28	0.79	0.54
1	0.51	0.16	0.67	0.31
2	0.66	0.13	0.79	0.19
2	0.54	0.16	0.71	0.30
3	0.49	0.18	0.67	0.36
1	0.79	0.15	0.94	0.19
2	0.90	0.14	1.04	0.15
Mittelwert	$0.63 \pm 0.16$	$0.17 \pm 0.05$	$0.80 \pm 0.14$	$0.29 \pm 0.13$

**Tabelle 5.4:** Magnetische Eigenschaften der Nickelschichten. Die zugehörige Clustergröße, Spinmomente, Bahnmomente, Gesamtmomente und das Verhältnis von Bahn zu Spinmoment sind tabelliert. Die Momente sind in der Einheit  $\mu_B$  pro Atom angegeben.

(siehe Abschnitt 4.4.3), die Werte der PYD Messungen liegen hingegen leicht darunter. Die Bahnmomente sind verglichen mit den Literaturwerten von  $0.05-0.09\mu_B$  groß für beide, die PYD und TYD Messungen. Die gemessenen magnetischen Momente der Nickelschichten lassen sich mit der Dicke der Nickelschichten erklären. Bei dem Vergleich der Werte mit den Ergebnissen der Messungen von Lau [83] ergibt sich eine Dicke der Nickelschichten im Bereich des Reorientierungsübergangs der Magnetisierung, mit der Folge niedrigerer Spinmomente pro Atom des Nickels.



## Kapitel 6

# Elektronische Struktur der $\text{Cr}_N/\text{Fe}$ Cluster

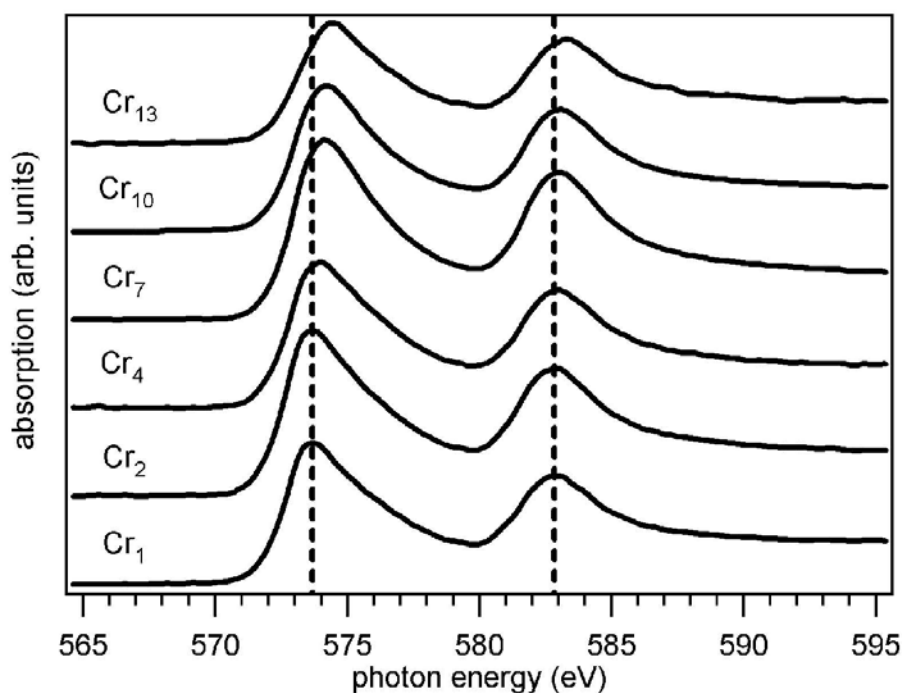
Durch Addition der mit zirkular polarisierter Röntgenstrahlung gemessenen Spektren erhält man Spektren, deren Eigenschaften vergleichbar sind mit den Eigenschaften von mit linear polarisierter Röntgenstrahlung gemessenen Spektren. Nach dieser Addition entsprechen die Spektren denen mit einem  $\vec{E}$  Vektor parallel zur Probenoberfläche (siehe Kapitel 3.1). Die Ergebnisse dieser Messungen werden im Folgenden präsentiert und diskutiert. Die Auswertung der Daten ist in Anhang A beschrieben.

Es wurden Cluster der Größe 1 bis 13 Atome pro Cluster präpariert, gemessen und die Spektren einer Clustergröße in einer weiteren Präparation reproduziert. XA Spektren des  $2p \rightarrow 3d$  Übergangs im Energiebereich 559eV bis 613eV wurden mit zirkular polarisiertem Röntgenlicht gemessen.

Wie in Anhang A ausführlich erläutert, werden die Daten auf drei unterschiedliche Arten ausgewertet. Sie unterscheiden sich in der Hintergrundbehandlung, d.h. Hintergrundspektren wurden subtrahiert, dividiert und eine Offsetkorrektur für die Hintergrunddivision wurde eingeführt.

### 6.1 Vergleich: Atom - Cluster - Festkörper

Abbildung 6.1 zeigt Summenspektren für eine Auswahl der präparierten Clustergrößen. Für diese Übersicht wurden nur Spektren nach Hintergrunddivision verwendet, da die Hintergrundkorrektur mit Division bessere Resultate liefert. Man sieht die beiden Maxima der spin-bahn-aufgespaltenen  $2p_{3/2,1/2}$  Orbitale des  $2p \rightarrow 3d$  Übergangs. In einer früheren Untersuchung (Lau et al. [85, 86]) von Chromclustern deponiert auf einer Ru(001) Einkristallsubstrat, waren die Chromcluster aufgrund der Nutzung von Sauerstoff im Präparationszyklus leicht oxidierbar und die Messungen daher schwierig. Das Vorhandensein oxidierter Chromcluster resultiert in einer Änderung der Form der Maxima, d.h. Chromoxid ist im XA Spektrum an einer Schulter an der niederenergetischen Flanke des  $2p_{3/2}$  Maximums zu erkennen [70]. Da bei den Messungen der Cr/Fe Cluster keine solche Struktur zu erkennen ist, wurden die Chromcluster offensichtlich oxidfrei präpariert und gemessen.

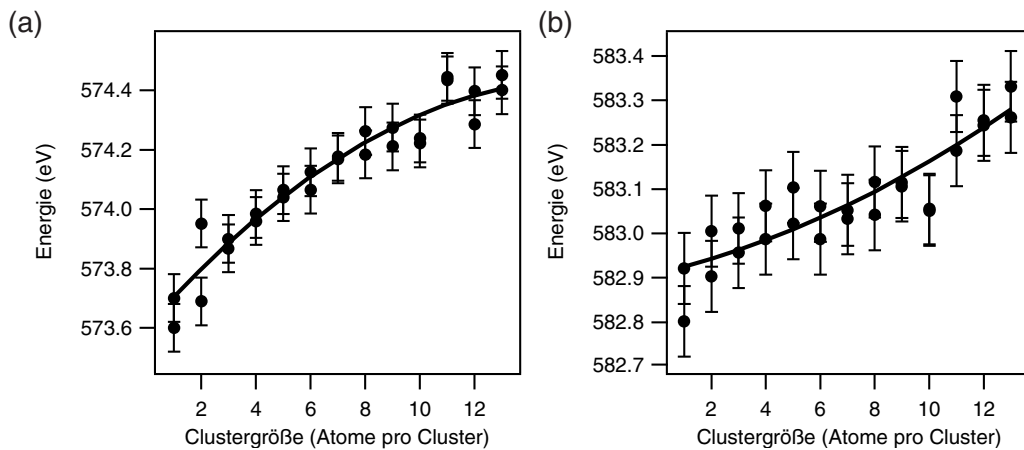


**Abbildung 6.1:** Sumpenspektren ausgewählter Größen der Chromcluster. Vertikale Linien zur sind zur Veranschaulichung eingezeichnet.

In Kapitel 2.2 wurden Röntgenabsorptionsspektren freier Chromatome mit denen des Festkörpers verglichen und Abbildung 2.3 auf Seite 10 zeigt diese Absorptionsspektren. Das Absorptionsspektrum des Festkörpers ist hierbei gegenüber dem der freien Atome stark verbreitert und zu höheren Anregungsenergien verschoben. Die in den Spektren der freien Atome vorhandene Multiplettstruktur ist bei den Spektren des Festkörpers nicht sichtbar.

Der Vergleich der Clusterspektren aus Abbildung 6.1 mit dem atomaren und Festkörperspektrum zeigt eine starke Ähnlichkeit der Clusterspektren mit den letzteren. Die festkörperähnliche Form des Clusterabsorptionsspektrums wird dynamischen Effekten der Cluster-Substrat Kopplung zugeordnet. Im Wesentlichen gibt es drei Gründe für zusätzliche Linienverbreiterung. Erstens sind die Cluster aufgrund der starken Hybridisierung der äußeren Cluster-Orbitale mit den senkrecht zur Oberfläche orientierten Substrat-Orbitalen stark gekoppelt. Dieser Überlapp der äußeren Orbitale der Chromatome mit denen der Eisenatome, sowie die intra-cluster Hybridisierung, führt zu einer Linienverbreiterung der Absorptionsresonanzen. Zweitens besteht in solchen Systemen eine starke phononische Ankopplung der Cluster an das Substrat, welche ebenfalls zu einer Verbreiterung der Absorptionsmaxima führt. Drittens führen dynamische Effekte wie Elektron-Loch-Paar-Erzeugung während der Anregung zu einer Verstärkung des Effekts unter zweitens. Zusammenfassend wird in den Spektren der Cluster eine Verbreiterung der Absorptionsresonanzen gegenüber dem Atom und auch gegenüber dem Festkörper erwartet, siehe nachfolgenden Abschnitt 6.2.





**Abbildung 6.2:** Maximapositionen Absorptionsspektren: (a) Maxima der  $2p_{3/2}$  Kante (b) Maxima der  $2p_{1/2}$  Kante. Durchgezogene Linien sind als Leitlinien für die Augen gedacht.

## 6.2 Position der $L_3$ - und $L_2$ -Maxima

Durch Bilden der ersten und zweiten Ableitungen der Absorptionsspektren und anschließendem Glätten wurden die Energiepositionen der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Maxima bestimmt. Die Genauigkeit dieser Bestimmung liegt bei  $\pm 80$  meV. Die auf diese Weise bestimmten Maximapositionen sind in Abbildung 6.2 gegen die Clustergröße gezeichnet und in Tabelle 6.1 auf Seite 106 tabelliert. Die Positionen der Absorptionsmaxima schieben zu höheren Anregungsenergien mit zunehmender Clustergröße für beide, die  $2p_{3/2}$  und die  $2p_{1/2}$  Maxima. Nur die Positionen der Spektren nach Division durch den Hintergrund sind in den Abbildungen und Tabellen gezeigt, da die beiden weiteren Auswertungen, siehe Anhang A, dieselben Werte ergeben. Daher werden die Positionen der Maxima mit einer hohen Reproduzierbarkeit bestimmt.

Zum Vergleich der Positionen der Clusterspektren mit denen freier Atome und des Festkörpers werden aus den zugehörigen Spektren aus Abbildung 2.3 auf Seite 10 die Positionen der Maxima bestimmt. Das  $2p_{3/2}$  Maximum des Festkörperspektrums wird bei einer Energie von 576.3 eV gefunden. Das vergleichbare Maximum für die Messungen an den freien Atomen ist nach Arp et al., durch Faltung mit einem Lorentzprofil, bei einer Energie von 574.3 eV zu finden. D.h. die Position des  $2p_{3/2}$  Maximums ist bei den freien Atomen um 2 eV gegenüber der des Festkörpers verringert. Der Mittelwert der Energieposition der beiden Monomerpräparationen des  $2p_{3/2}$  Maximums ist bei einer Energie von 574.2 eV zu finden. Im Rahmen der Messungenauigkeit stimmt dieser Wert mit dem der freien Atome überein. Das Ansteigen der Energieposition mit der Clustergröße kann daher als Übergang von den Werten des freien Atoms hin zu den energetisch größeren Werten des Festkörpers verstanden werden. Aus dem Vergleich der Positionen der freien Atome mit der der deponierten Atome zeigt sich eine überraschend kleine Abhängigkeit dieser Größe von der Cluster-Substrat Wechselwirkung. Dieses Verhalten wurde bereits für Moleküle beobachtet, die auf unterschiedlichen Substraten aufgebracht wurden [143].

Der Ursprung für das Schieben der Rumpfniveaus mit der Clustergröße kann im Bild von Anfangs- und Endzustandseffekten verstanden werden. Zunächst wird auf die Anfangszustandseffekte eingegangen. Im Allgemeinen wird die Resonanzenergie durch die Bindungsenergie der 2p- und 3d-Orbitale der Cluster bestimmt. D.h. eine Änderung in der Bindungsenergie in entweder dem 2p oder dem 3d-Orbital führt zu einer Änderung der Resonanzenergie.

Wie bereits zuvor erwähnt, führt intra-cluster Hybridisierung der d-Orbitale zu einer Verbreiterung der Maxima. Aufgrund des bindenden Charakters der d-d Hybridisierung wird hierbei der Schwerpunkt der Maxima zu einer höheren Bindungsenergie verschoben und die Resonanzenergie des LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) steigt mit steigender Clustergröße an.

Desweiteren führt die intra-cluster Hybridisierung der d-Elektronen zu einer Verringerung der d-Elektronendichte am Ort der Clusteratome (siehe auch [101]). Die verringerte d-Elektronendichte hat eine Relaxation der 2p-3d Elektron-Elektron Abstoßung zur Folge, welche direkt zu einem Absenken der 2p Bindungsenergie führt. Aus diesem Absenken folgt eine Erhöhung der Resonanzenergie, gerade für festkörperähnliche Systeme. Im Allgemeinen ist die Bindungsenergie des LUMO weniger stark betroffen als die der 2p Elektronen, was in der Gesamtheit zu einem Anstieg der Resonanzenergie mit zunehmender Delokalisation der d-Elektronen, d.h. mit steigender Clustergröße führt.

Bisher wurde nur intra-cluster Delokalisation in Betracht gezogen, jedoch sind die Cluster auf einem Eisensubstrat deponiert und die Cluster-Substrat Wechselwirkung spielt eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Hybridisierung der Cluster 3d-Orbitale mit Substratorbitalen, welche an der Substratoberfläche liegen, führt zu einer Ladungsverschiebung in den Bereich zwischen Cluster und Oberfläche, aus dem eine erniedrigte Elektronendichte am Ort der Clusteratome und somit eine Änderung der Resonanzenergie folgt. Für zwei-dimensionale Cluster ist dieser Beitrag unabhängig von der Zahl der Clusteratome und beeinflusst daher die Größenabhängigkeit der Position der Maxima nicht.

Zusammenfassend lässt sich die größenabhängige Änderung der Maximapositionen im Bild der Anfangszustandseffekte auf die Änderung der 2p-Bindungsenergie aufgrund der Delokalisation innerhalb der Cluster zurückführen.

Endzustandseffekte können natürlich ebenfalls die Position der Resonanzenergie beeinflussen. Der XAS Endzustand ist ein hochangeregter Zustand bestehend aus einem 2p Rumpfloch und einem zusätzlichen Valenzelektron  $2p^{-1}3d^{+1}$ . Es ist jedoch bekannt, dass Endzustandseffekte bedeutend weniger wichtig, verglichen mit den ionischen Endzuständen der Photoemission, für neutrale Endzustände sind. Für freie Atome führen Korrelationseffekte des Rumpflochzustands mit dem zusätzlichen Valenzelektron zu einem Verringern der Resonanzenergie, verglichen mit der Resonanzenergie im Einteilchenmodell. Aufgrund der starken extra-atomaren Abschirmung des 2p Lochzustands in Metallen, sind diese Korrelationseffekte jedoch stark unterdrückt. Da die Chromcluster stark an das Metallsubstrat gekoppelt sind, ist eine gute Abschirmung der Rumpflochzustände gegeben und der Einfluss auf die Resonanzenergie von Unterschieden in der Coulombwechselwirkung zwischen angeregtem

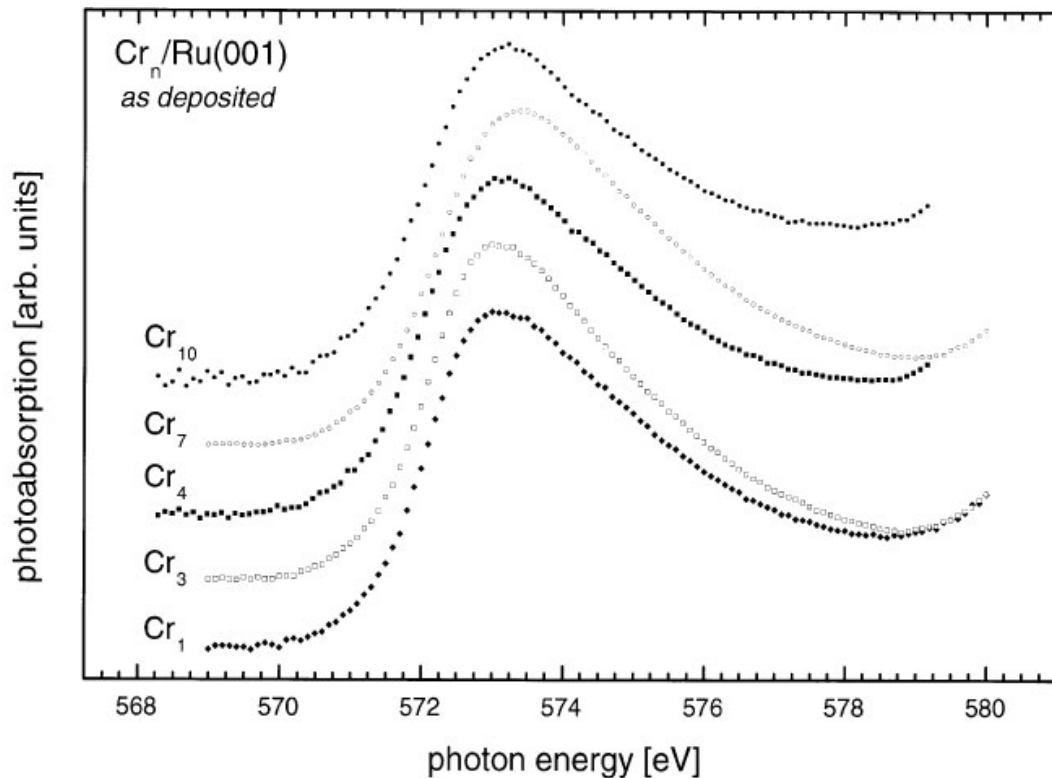


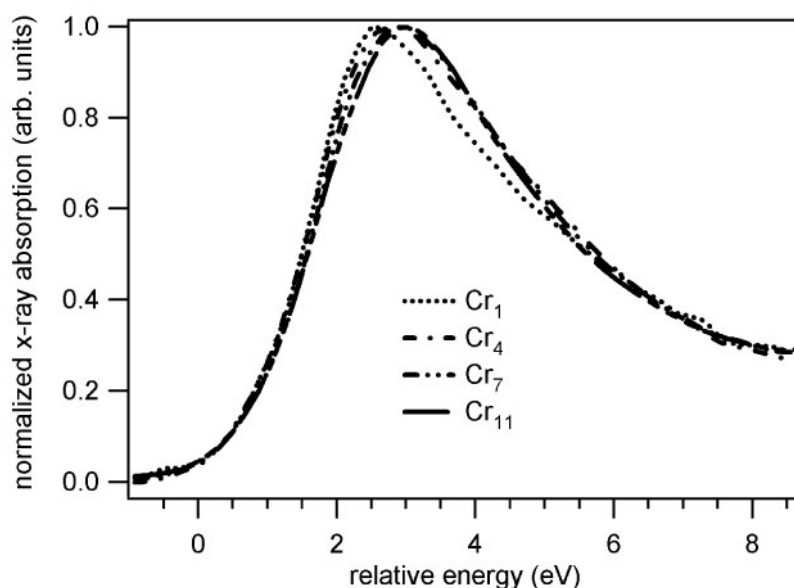
Abbildung 6.3: XAS Spektren der Cr<sub>N</sub>/Ru(001) Cluster. Ergebnisse von Lau et al. [85].

Elektron und Lochzustand ist gering.

Das Ansteigen der Resonanzenergie mit steigender Clustergröße kann rekapitulierend im Wesentlichen auf die intra-cluster Delokalisation der 3d-Elektronen zurückgeführt werden. Eine schrittweise Erhöhung der Resonanzenergie kann daher durch die zunehmende Delokalisierung der Chrom 3d-Elektronen von quasi atomaren Orbitalen hin zu festkörperähnlichen verstanden werden.

### 6.3 Struktur der Cluster

In früheren XAS Messungen an Cr<sub>N</sub>/Ru(001) Clustern von Lau et al. [85,86] wurden die 2p<sub>3/2</sub> Resonanzen an Clustern der Größen 1,3,4,7 und 10 Atome pro Cluster gemessen. Die Position der 2p<sub>3/2</sub> Absorption schiebt hierbei mit steigender Clustergröße hin zu höheren Anregungsenergien, vergleichbar mit den Ergebnissen des Cr<sub>N</sub>/Fe Systems. Eine Ausnahme bildet allerdings der Cr<sub>10</sub> Cluster, dessen Position entgegen dem Trend zu einer kleineren Resonanzenergie, verglichen mit der des Cr<sub>7</sub> Clusters, verschoben ist. Abbildung 6.3 zeigt die Spektren der Cr<sub>N</sub>/Ru(001) Cluster und die Änderung der Maximapositionen ist daraus direkt zu entnehmen. Die beobachtete Trendumkehr wurde an einem Wechsel von einer zweidimensionalen Clusterstruktur hin zu einer Dreidimensionalen festgemacht. Der Cr<sub>10</sub> Cluster besteht in diesem Modell aus einem hexagonalen Cr<sub>7</sub> Cluster bedeckt von einem dreieckigen Cr<sub>3</sub> Cluster.



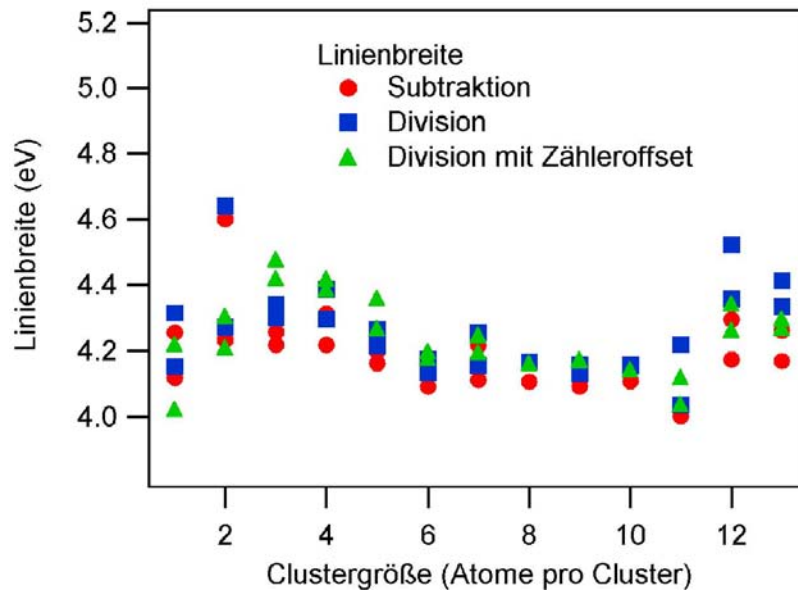
**Abbildung 6.4:** Änderung der Peakform mit der Clustergröße für verschiedene Spektren. Die Spektren wurden auf eine Höhe von eins normiert und die Energieskala so variiert, dass sich die ansteigenden Flanken an derselben Position befinden.

Die Energieposition des  $\text{Cr}_{10}$  Clusters kann daher als gewichtete Summe der Energieposition des  $\text{Cr}_7$  Clusters und des  $\text{Cr}_3$  Clusters bestimmt werden und stimmt mit dem Ergebnis der Messung überein.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der  $\text{Cr}_N/\text{Ru}(001)$  Cluster findet sich in den Ergebnissen der  $\text{Cr}_N/\text{Fe}/\text{Cu}(100)$  Cluster keine Trendumkehr in der Energieposition der Maxima, wie aus Abbildung 6.2 ersichtlich, statt. Aus dem Vergleich mit den  $\text{Cr}_N/\text{Ru}$  Clustern ergibt sich daher ein Hinweis auf eine zweidimensionalen Struktur der auf der Eisenschicht deponierten Cluster.

Chrom wächst auf Eisensubstraten im Lage für Lage Wachstum (Frank-van-der-Merve). Dieses Wachstumsverhalten ist einleuchtend, da Chrom wie Eisen im Festkörper bcc Strukturen ausbildet und einen Unterschied in der Festkörpergitterkonstanten von nur 1.5% [1] aufweisen. Lage für Lage Wachstum ist daher erwartet und experimentell bestätigt [130]. Vergleichbare Systeme zeigen ein ähnliches Verhalten. So wird dieses Verhalten von der Struktur kleiner, auf einem  $\text{Ag}(110)$  Substrat deponierter Platincluster bestätigt, wie Messungen von Roy et al. [142] zeigen. Platin und Silber zeigen im Festkörper eine fcc Struktur und die deponierten Platincluster weisen eine zweidimensionale Struktur auf. Da der Unterschied in den Gitterkonstanten von  $\text{Pt}/\text{Ag}$  größer ist als beim  $\text{Cr}/\text{Fe}$  System, werden in Analogie zu diesem System die zweidimensionalen Strukturen der  $\text{Cr}_N/\text{Fe}$  Cluster bestätigt.

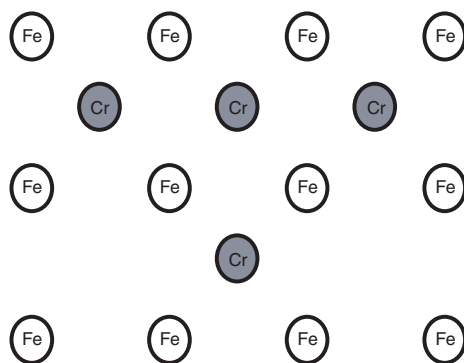
In der Literatur ist eine Diskussion über Legierungsbildung beim Lage für Lage Wachstum von Chrom auf einem Eisensubstrat zu finden ([54] und Referenzen darin). Da für Lage für Lage Wachstum Temperaturen von 570K Bedingung sind, stellen tiefe Temperaturen von 30K und „Soft-Landing“ Bedingungen während der Clusterdeposition (siehe Kapitel 4.3) sicher, (Oberflächen-) Legierungsbildung zu vermeiden.



**Abbildung 6.5:** FWHM Linienbreite der 3/2 Linie in Abhängigkeit der Clustergröße. Die Streuung der Werte für die verschiedenen Auswertungen ist ein Mass für den Fehler.

Wie in Abschnitt 4.5 erläutert, werden die Cluster unter „Soft-Landing“ Bedingungen und bei tiefen Temperaturen deponiert. Daher sollte für diese Cluster weder Fragmentation noch Agglomeration signifikant sein. Durch das Ansteigen der Resonanzenergie der deponierten Cluster mit ansteigender Clustergröße wird die, im Rahmen der Messgenauigkeit, fragmentationsfreie Deposition bestätigt. Würde ein Cluster während der Deposition fragmentieren, so würde sich aufgrund der Energieabhängigkeit der Maximapositionen eine Verbreiterung der Resonanzen ergeben, und das Maximum zu niedrigeren Photonenenergien verschieben. In Abbildung 6.5 ist die Linienbreite gegen die Clustergröße gezeichnet. Die Linienbreite ist für sämtliche Clustergrößen nahezu konstant. Daher kann insbesondere für die größeren Cluster Fragmentation und Agglomeration während und nach der Präparation ausgeschlossen werden. Die Massentrennung in Kombination mit „Soft-Landing“ Bedingungen und tiefen Temperaturen ermöglichen daher die Präparation von Proben mit nur einer Clustergröße.

Bei genauer Betrachtung der Maxima der  $2p_{3/2}$  Absorption fällt auf, dass sich die Form der Resonanzen mit der Größe der Cluster verändert. Abbildung 6.4 zeigt einige der  $2p_{3/2}$  Maxima vergrößert. Um die Änderung der Form zu verdeutlichen wurden die Maxima auf eins normiert und die Energieskala der einzelnen Spektren so verschoben, dass die niederenergetischen Flanken der Spektren deckungsgleich sind. Die Spektren verlaufen für die verschiedenen Clustergrößen am Beginn und Ende des  $2p_{3/2}$  Peaks nahezu deckungsgleich, im Bereich des Maximums sind hingegen größenabhängige Unterschiede zu erkennen. Intra-cluster Hybridisierung führt zu einer Änderung der Valenzstruktur der Cluster, welche abhängig von der Größe der Cluster ist. Eine Veränderung der Valenzorbitale aufgrund unterschiedlicher Ko-



**Abbildung 6.6:** Mögliche Struktur eines  $\text{Cr}_4$  Clusters, der pseudomorph auf einer fcc Fe Oberfläche deponiert wurde.

ordination der einzelnen Clusteratome ist zu erwarten und wurde experimentell nachgewiesen [142]. Daraus folgt, dass die Änderung der Schwerpunktsenergie der Maximapositionen hierbei, zumindest teilweise, einer Änderung der unbesetzten d-Zustandsdichte zugeordnet werden kann. Die kleinen Effekte in der Änderung der Linienform bestätigen dabei die dominierende Abhängigkeit der Linienform von den dynamischen Prozessen der Cluster-Substrat Wechselwirkung; die Wechselwirkung innerhalb des Clusters ist weniger bedeutsam.

Das Maximum der  $2p_{1/2}$  Absorption ist aufgrund eines zusätzlichen Coster-Kronig Zerfallskanals gegenüber der  $2p_{3/2}$  Maximums verbreitert. Daher ist die Änderung der Linienform für die Maximumsposition des  $2p_{1/2}$  Maximums weniger stark ausgeprägt wie die des  $2p_{3/2}$  Maximums.

Die bisher konstatierte große Abhängigkeit der spektralen Eigenschaften von der starken Cluster-Substrat Wechselwirkung findet sich im Verlauf der Linienbreiten mit der Clustergröße wieder. Die Linienbreiten werden hierzu als die Breite bestimmt, die sich nach Normieren der Maximahöhe auf eins in einer Höhe von 0.5 ergeben (FWHM). Wie in Abbildung 6.5 ersichtlich, erhält man im Wesentlichen konstante Linienbreiten für die unterschiedlichen Clustergrößen. In Abbildung 6.6 ist schematisch die Struktur von pseudomorph auf einer fcc Fe Oberfläche deponierten Chromclustern abgebildet. Jedes Chromatom besitzt vier Nächst-Nachbar-Eisenatome und eine variierende Zahl an Nächst-Nächst-Nachbar-Atomen. Daher ist die Koordination der Clusteratome in erster Ordnung unabhängig von der Clustergröße und die statische sowie dynamische Kopplung an das Substrat dominieren, was zu einer nur kleinen Variation der Linienbreite führt. Um die Linienbreiten der Clusterspektren mit Linienbreiten von Festkörperspektren zu vergleichen, wurde die Linienbreite von Festkörperspektren von Fink et al. [51] und Wende et al. [188] in gleicher Art und Weise bestimmt wie die der Clusterspektren. Man erhält jeweils eine Breite von 3.5eV und 3.7eV. Die Linienbreiten der Cluster sind gegenüber denen des Festkörpers erhöht. Diese Erhöhung ist eine Folge der Hybridisierung der äußeren molekülähnlichen Valenzorbitalen der Cluster mit Substratorbitalen weswegen eine Verbreiterung der Absorptionslinien auftritt [141]. Diese Erhöhung bekräftigt die Annahme einer

starken Cluster-Substrat Wechselwirkung.

## 6.4 Spin-Bahn-Aufspaltung

In Abbildung 6.7 ist die Differenz der Maximapositionen der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Resonanzen abgebildet. Es zeigt sich eine Verringerung der relativen Position der Maxima mit ansteigender Clustergröße. Da alle drei Hintergrundkorrekturen (siehe Appendix A) dieselben Werte liefern sind nur die Werte der Auswertung Hintergrunddivision eingezeichnet. Zwei Faktoren bedingen die größenabhängige Änderung der Differenz der Maximapositionen. Einerseits führt eine Änderung der unbesetzten Valenzzustandsdichte zu einem Schieben der Maximapositionen, wie zuvor diskutiert. Um einen Einfluss auf die Differenz der Maximapositionen zu haben, müssen die Elektronen der spin-bahn-aufgespaltenen  $2p$  Niveaus aufgrund von symmetrie-induzierter Kopplung in verschiedene unbesetzte Zustände angeregt werden. Da bei dieser Analyse Summenspektren angeregt mit links- und rechtszirkular polarisierten Photonen betrachtet werden, sollten solche Effekte eine untergeordnete Rolle spielen. Andererseits besteht eine Größenabhängigkeit der Spin-Bahn-Aufspaltung. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ist proportional zur Ableitung des Potentials

$$\Delta_{\text{SB}} \propto \frac{\partial V}{\partial r} \quad . \quad (6.1)$$

Eine Änderung der Spin-Bahn-Aufspaltung ist daher durch eine Änderung des Potentials bedingt. Eine Änderung des Potentials wurde bereits durch die Änderung der Maximapositionen nachgewiesen, wie zuvor diskutiert, und eine Änderung der Ableitung  $\partial V/\partial r$  daher nahe liegend. Wernet et al. [189] vergleichen Spektren des linearen Dichroismus freier Atome mit XMCD Spektren 0.5ML Cr Schichten auf einem Fe(110) Substrat sowie mit Hartree-Fock Rechnungen. Hierbei beobachten sie eine Änderung der Spin-Bahn-Aufspaltung. Die der freien Atome ist dabei signifikant größer ist als diejenige der dünnen Schichten. Das Abfallen der Spin-Bahn-Aufspaltung mit steigender Clustergröße ist daher konsistent mit dem Trend aus den Ergebnissen des Vergleichs der freien Atome mit den Chrom Schichten. Festkörperspektren zeigen eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 9.2eV [145], welche damit vergleichbar mit der der Monomere ist. Daher reflektiert der Verlauf der Spin-Bahn-Aufspaltung mit der Clustergröße keinen monotonen Übergang von der der freien Atome hin zu denen der Festkörper.

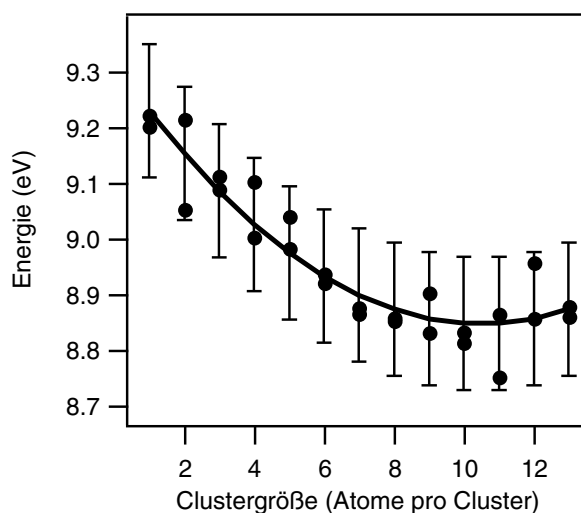
## 6.5 Wirkungsquerschnitt

Zur Bestimmung der Oszillatorstärke der einzelnen Clustergrößen wurde von den Spektren eine doppelte Stufenfunktion, wie in Abschnitt A.3 erläutert, subtrahiert. Unterschiedliche Bedeckungen der Cluster bei verschiedenen Präparationen haben Einfluss auf die Flächenintegrale der Maxima. Um eine Größe proportional zur Oszillatorstärke aus den Spektren zu extrahieren wird daher die Höhe der Kontinuumsanregung bei einer Anregungsenergie größer 600eV auf eins normiert. Die Fläche

Clustergröße	Maximum $L_3$ (eV)	Maximum $L_2$ (eV)	Differenz (eV)
1	574.10	583.30	9.20
1	574.20	583.42	9.22
2	574.45	583.51	9.05
2	574.19	583.40	9.21
3	574.37	583.46	9.09
3	574.40	583.51	9.11
4	574.46	583.56	9.10
4	574.48	583.49	9.00
5	574.54	583.52	8.98
5	574.56	583.60	9.04
6	574.62	583.56	8.94
6	574.57	583.49	8.92
7	574.67	583.53	8.87
7	574.68	583.55	8.88
8	574.68	583.54	8.87
8	574.76	583.62	8.85
9	574.71	583.62	8.90
9	574.77	583.61	8.83
10	574.72	583.56	8.83
10	574.74	583.55	8.81
11	574.94	583.69	8.75
11	574.95	583.81	8.86
12	574.79	583.74	8.96
12	574.90	583.76	8.86
13	574.90	583.76	8.86
13	574.95	583.83	8.88

**Tabelle 6.1:** Maximumspositionen der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Maxima und deren Differenz nach Energiekalibration. Die Werte wurden mit einer Genauigkeit von  $\pm 120\text{meV}$  bestimmt





**Abbildung 6.7:** Differenz der Maximapositionen der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Absorption. Durchgezogene Linie ist als Leitlinie für die Augen gedacht.

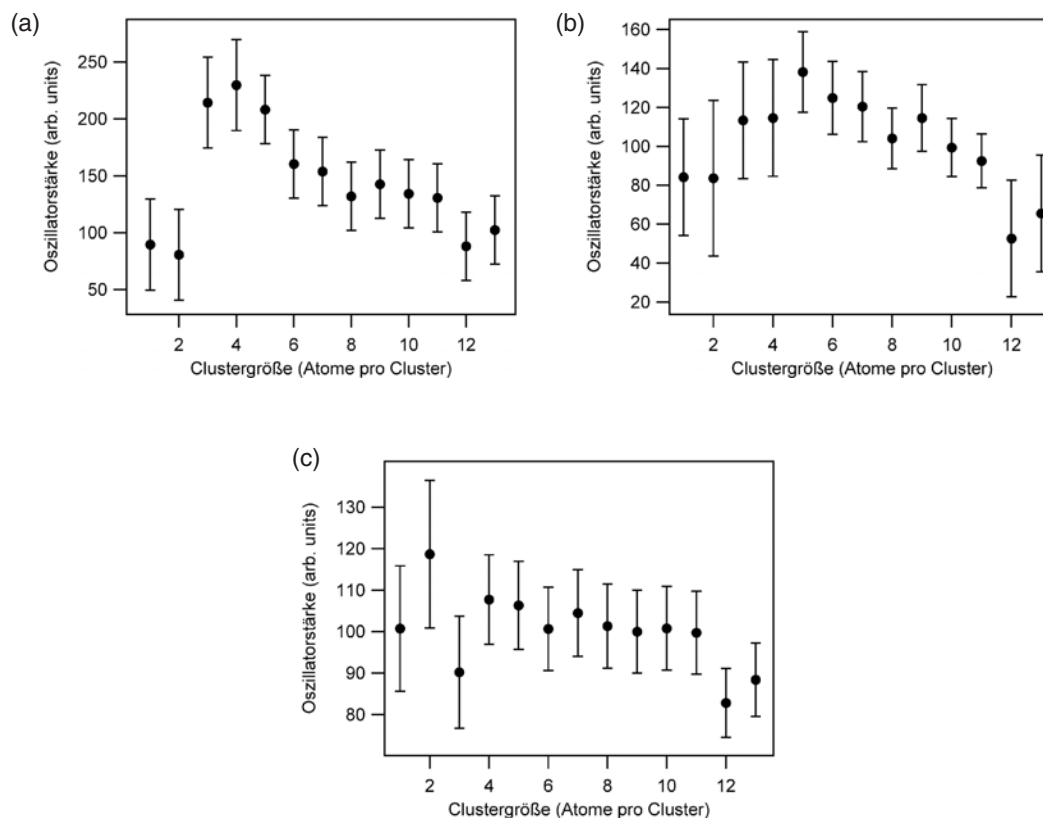
der Resonanzen wird anschließend in Abhängigkeit der Clustergröße bestimmt und in Abbildung 6.8 sind die Verläufe der unterschiedlichen Hintergrundausswertungen dargestellt. Die absoluten Werte dieser Oszillatorstärken lassen sich nicht bestimmen, relative Änderungen hingegen lassen Rückschlüsse über den Verlauf der Oszillatorstärke mit der Clustergröße zu. Für Clustergrößen größer vier Atome pro Cluster ist ein Trend hin zu kleineren Oszillatorstärken ersichtlich. Dieser Trend ist bei allen Hintergrundausswertungen sichtbar, unterscheidet sich aber in seiner Stärke. Die Werte der Oszillatorstärke für Cluster mit einer Größe bis zu vier Atome pro Cluster unterscheiden sich von dem Trend der größeren Clustern für alle Auswertungen, zeigen aber kein einheitliches Verhalten. Eine definitive Aussage über den Verlauf dieser kleinen Cluster kann daher nicht getätigt werden.

Zwei Beiträge bestimmen die Oszillatorstärke und deren Verlauf mit der Clustergröße maßgeblich. Wie bereits in Kapitel 3.1 auf Seite 38 beschrieben, ist die Übergangsrate  $\Gamma$  proportional zum Wirkungsquerschnitt nach Fermi's Goldener Regel sowie der unbesetzten Zustandsdichte  $\rho(E)$

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_F | \hat{D} | \psi_I \rangle|^2 \cdot \rho(E) \quad . \quad (6.2)$$

Der Abfall der Oszillatorstärke für Cluster mit mehr als vier Atomen pro Cluster hat demnach zwei mögliche Ursachen. Erstens besitzt eine Änderung in den Valenzzuständen Einfluss auf die Oszillatorstärke. Eine Änderung der Zahl der unbesetzten Zustände trägt zu einer Änderung der Oszillatorstärke bei. Allerdings wird erwartet, dass sich die Füllung der d-Zustände nicht mit der Clustergröße ändert [14,182]. Eine Änderung der Linienform hat hingegen keinen Einfluss auf die Oszillatorstärke, da für deren Bestimmung über alle LDOS Beiträge integriert wird.

Zweitens führt steigende Delokalisierung der äußeren Valenzelektronen am Ort der Atome zu reduzierter Elektronendichte am Ort des Atoms, so dass sich der Überlapp der 2p Orbitale mit den 3d-Valenzorbitalen verkleinert. Diese Verringerung führt



**Abbildung 6.8:** Oszillatorstärke in Abhängigkeit der Clustergröße für (a) Hintergrundabzug (b) Hintergrunddivision (c) Hintergrunddivision mit Offsetkorrektur.

nach Fermi's Goldener Regel zu einer verringerten Übergangswahrscheinlichkeit und somit zu einer reduzierten Oszillatorstärke.

Das Verhalten der Cluster mit einer Größe bis vier Atome pro Cluster unterscheidet sich hingegen davon. Für die kleinen Cluster ist es nahe liegend, dass die Hybridisierung der d-Valenzzustände der Cluster mit denen der Eisenunterlage eine größere Rolle spielt als die intra-Cluster Hybridisierung (siehe auch Abbildung 6.6 auf Seite 104). So ist für diese kleinen Cluster ein, verglichen mit den größeren Clustern, abweichendes Verhalten zu erwarten und wird experimentell gefunden.

Eine weitere Größe, die aus den XA Spektren extrahiert werden kann ist das Verhältnis der Flächen der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Maxima. Dieses Verhältnis ist in einem Eielektronenmodell aufgrund der Multiplizität ( $2j+1$ ) zu  $I_{2p_{3/2}}/I_{2p_{1/2}} = 2/1$  zu erwarten. In der Literatur ist bekannt, dass die frühen 3d-Übergangsmetalle (Sc, Ti, V, Cr) eine Abweichung von dem statistischen 2:1 Verhältnis zeigen [51,90,91]. Diese Abweichung rührt von Korrelationseffekten des Rumpflochs mit dem angeregten Elektron her, wie Modellrechnungen zeigen [201] [39]. Rechnungen von Schwitalla et al. [154] für Chrom Festkörper sowie die Messungen von Leapman [90,91] und Fink [51] an dünnen Filmen ergeben übereinstimmend ein Verhältnis von  $I_{2p_{3/2}}/I_{2p_{1/2}} = 1.5$ , welches gegenüber dem erwarteten Wert von zwei stark reduziert ist.

Durch separates Integrieren der Flächen der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Resonanzen kann man

Hintergrund	Mittelwert	Standardabweichung
Subtraktion	1.3	$\pm 0.4$
Division	1.4	$\pm 0.2$
Division mit Zähleroffset	1.37	$\pm 0.08$

**Tabelle 6.2:** Mittelwerte und Standardabweichungen der Verhältnisse der  $L_3/L_2$  Intensitäten.

das Verhältnis dieser Beiträge aus den Clusterspektren bestimmen. Die Integration wurde nach dem Abzug der Stufenfunktion, siehe Abschnitt A, durchgeführt, um ausschließlich Anregungen in 3d-Orbitale zu berücksichtigen. Man findet für die verschiedenen Hintergrundkorrekturen jeweils konstante Werte für die Verhältnisse für die unterschiedlichen Clustergrößen. Daher werden Mittelwerte über alle Clustergrößen und Präparationen gebildet. In Tabelle 6.2 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen für die verschiedenen Hintergrundauswertungen tabelliert. Für diese erhält man ein Verhältnis von  $I_{2p_{3/2}}/I_{2p_{1/2}} = 1.4 \pm 0.2$ , über alle Clustergrößen gemittelt. Im Rahmen der Statistik ist der experimentell bestimmte Wert der Clusterspektren für das Verhältnis der Rechnungen von 1.5 vergleichbar, gegenüber dem Wert für dünne Schichten und Festkörper allenfalls leicht reduziert. Daher kann man im Vergleich zu den Rechnungen der Festkörperwerte eine Übereinstimmung im Rahmen der Messgenauigkeit konstatieren.

Lozzi et al. [97] berichten Messungen an Chromclustern, die auf der Oberfläche eines Graphitsubstrats deponiert wurden. Das Ergebnis dieser EELS Messungen an diesen Schichten ergeben für den Festkörper einen Wert für das Verhältnis von  $L_3/L_2$  von 1.3, während für Schichtdickenäquivalente bis hin zu  $3\text{\AA}$  eine Verringerung des Verhältnisses bis hin zu 1 beobachtet wurde. Also, eine Änderung der branching ratio für kleine Cluster wurde beobachtet. Fan et al. [43] präsentieren EELS Messungen an Cr dotierten Graphitschichten. Für unterschiedliche Dotierungen mit Chrom ergeben sich unterschiedliche mittlere Größen von Chromclustern im Substrat. Das Verhältnis  $L_3/L_2$  ändert sich hierbei für Cluster, hingegen für gleichförmig mit Chrom dotierte DLC Schichten ergibt sich keine Änderung des  $L_3/L_2$  Verhältnisses. Die Ursache liegt hier bei Cr-C Bildung für die Clusterstrukturen. Bei gleichförmig verteiltem Cr in der DLC Schicht bildet sich hingegen kein Cr-C, so dass das Chrom metallisch vorliegt und keine Änderung der  $L_3/L_2$  Verhältnisse zu finden ist. Auf Graphit und DLC („Diamond Like Carbon“) Oberflächen deponierte Chromcluster führen also zu einer Abhängigkeit des  $L_3/L_2$  Verhältnisses von der Clustergröße. Die Ursache für diese Veränderung des Verhältnisses liegt in der Cr-C Bindung und diese Ergebnisse sind nicht mit denen einer metallischen Cr-Fe Bindung vergleichbar. Insbesondere Korrelationseffekte führen in dem in vielerlei Hinsicht im festkörperähnlichen System  $\text{Cr}_N/\text{Fe}$  zu einer festkörperähnlichen Kopplung bezüglich der Elektron-Loch Korrelation [154], und die Unabhängigkeit dieses Verhältnisses mit der Clustergröße ist hierin begründet.



## Kapitel 7

# Schwache $\text{Cr}_N$ -Substrat Kopplung: Magnetische Eigenschaften

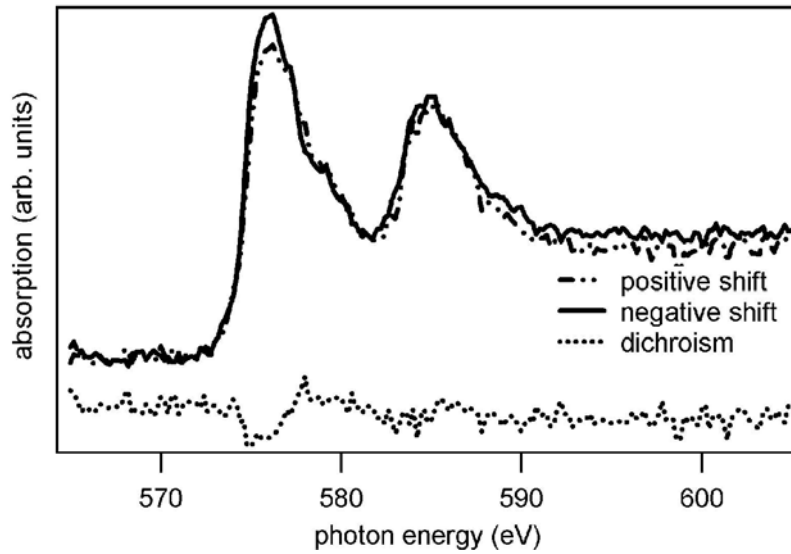
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der XMCD Messungen an  $\text{Cr}_N$  Cluster ( $N=1..3$ ), die auf einer Nickeloberfläche deponiert wurden, präsentiert (Abschnitt 7.1) und diskutiert (Abschnitt 7.2). Für den Chrom Dimer und Trimer zeigt sich, dass der Dichroismus aufgrund der Wechselwirkung mit dem Nickelsubstrat im Rahmen der Messgenauigkeit gegen Null tendiert. Der Monomer zeigt hingegen ein dichroisches Signal im Differenzspektrum.

### 7.1 Ergebnisse

Cluster im Größenbereich von ein bis drei Atomen pro Cluster wurden präpariert und untersucht. Für Details der Probenpräparation siehe Abschnitt 4.5. Die Beschreibung der Auswertung ist in Abschnitt A.4 erläutert. Die Abbildungen 7.1 bis 7.3 zeigen XMCD Spektren der Monomere, Dimere und Trimere. Gezeichnet sind jeweils die Messungen mit zirkularer Helizität der einfallenden Photonen sowie das zugehörige Differenzspektrum. Aufgrund des normalen Einfalls der Photonen werden nur Momente bzw. deren Projektion senkrecht zur Oberfläche experimentell nachgewiesen; Beiträge parallel zur Oberfläche werden nicht berücksichtigt. Eine Magnetisierung hat im Allgemeinen ein von Null verschiedenes Differenzspektrum zur Folge.

Die Messungen an diesen Systemen wurden in zwei Messzeiten durchgeführt und reproduziert. In den Messzeiten wurde die Absorption jeweils auf unterschiedliche Art und Weise gemessen (TEY oder PEY). Tabelle 7.1 liefert eine Übersicht über die gemessenen Proben und den dafür genutzten Elektronennachweis.

Die Ergebnisse der Auswertung der magnetischen Eigenschaften der zugehörigen Nickelschichten wurden bereits in Abschnitt 5.4.2 diskutiert. Diese zeigen ausgeprägten Dichroismus im Differenzspektrum. Die Werte der Spin- und Bahnmomente sind vergleichbar mit Literaturwerten dieser Schichtsysteme.

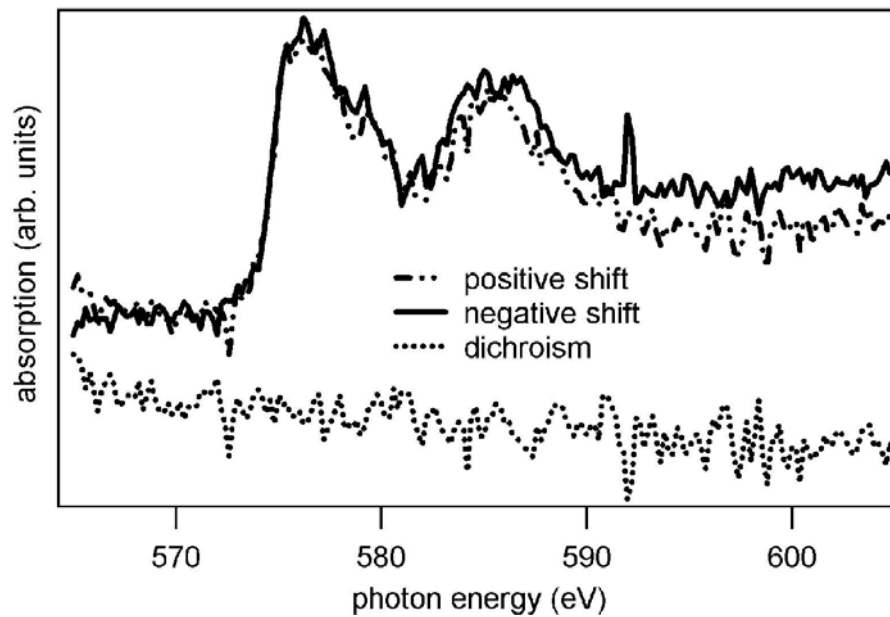


**Abbildung 7.1:** PEY Absorptionsspektren von Chromatomen deponiert auf einer senkrecht zur Oberfläche magnetisierten Nickeloberfläche. XA Spektren gemessen mit zirkularer Helizität der Photonen sowie das zugehörige Differenzspektrum sind eingezeichnet.

Die Absorptionsspektren der Monomere zeigen die typische Struktur von Absorptionmessungen der  $2p_{(3/2,1/2)} \rightarrow 3d$  Übergänge der Übergangsmetalle, wie aus Abbildung 7.1 ersichtlich. Unterschiede in den Spektren - gemessen mit links- und rechtszirkular polarisierten Photonen - sind im zugehörigen Differenzspektrum dargestellt. Die auf dem magnetischen Nickelsubstrat deponierten Chromatome zeigen einen Beitrag zum Dichroismus. Man sieht den großen Beitrag der  $2p_{3/2}$  Kante; an der  $2p_{1/2}$  Kante sieht man einen kleinen Beitrag mit entgegengesetztem Vorzeichen, welcher aufgrund des kleinen Signal-zu-Rausch Verhältnisses jedoch kaum auffällt. Das Differenzspektrum zeigt qualitativ eine vergleichbare Struktur wie die anderer Chromproben (siehe Kapitel 2.2 und 8), wobei die Größe der Asymmetrie vergleichbar klein ist. Die Struktur und Größe des Dichroismus ist darüber hinaus für sämtliche Messungen der Monomere vergleichbar. Das Vorzeichen der  $2p_{3/2}$  Asymmetrie der Chromspektren ändert sich allerdings gegenüber dem der zugehörigen Nickelspektren für verschiedene Monomerpräparationen. Daraus folgt, dass die effektive Kopplung der Spinmomente der Chromatome verschiedener Präparationen an die des Nickelsubstrats in manchen Präparationen ferromagnetisch und in anderen antiferromagnetisch ist. Da bei der Messung aufgrund der räumlichen Ausdehnung des Lichtflecks auf der Probe die magnetischen Eigenschaften über  $\sim 10^{11}$  Atome gemittelt werden,

Clustergröße	1	1	2	2	2	3	1	1	2
Messung	PEY	PEY	PEY	PEY	PEY	PEY	TEY	TEY	TEY

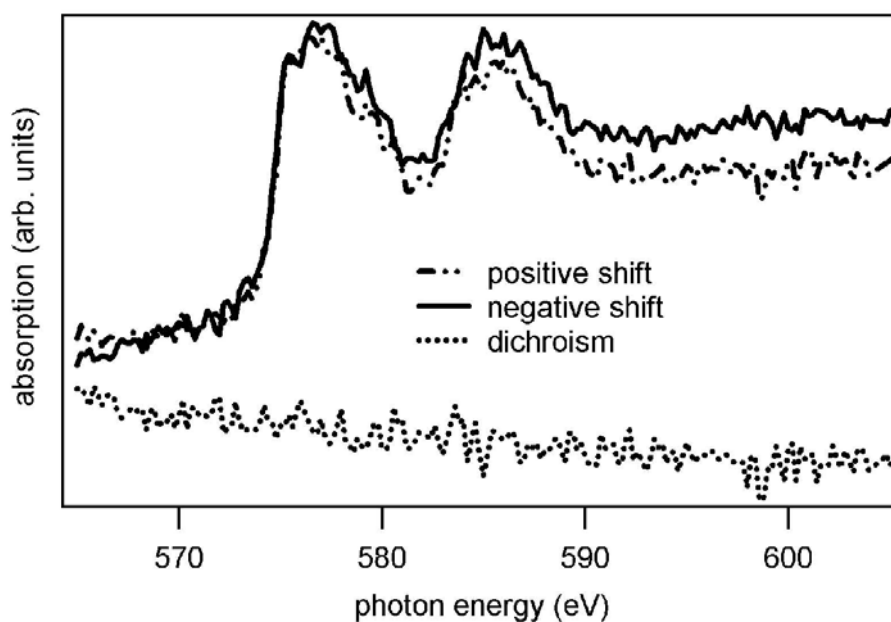
**Tabelle 7.1:** Übersicht über die gemessenen Clustergrößen. Die TEY Messungen wurden in einer separaten Messzeit durchgeführt.



**Abbildung 7.2:** PEY Absorptions- und die zugehörigen Differenzspektren von Chrom Dimeren deponiert auf einer senkrecht zur Oberfläche magnetisierten Nickeloberfläche. Das Differenzspektrum zeigt hierbei keinen Beitrag zum Dichroismus.

liegt dieser Beobachtung eine Änderung der mittleren Kopplungsrichtung zugrunde.

XMCD- und Differenzspektren der auf dem magnetischen Nickelsubstrat deponierten Chrom Dimere und Trimere sind jeweils in den Abbildungen 7.2 sowie 7.3 zu sehen. Die mit den zirkularen Photonen gemessenen Spektren sind qualitativ vergleichbar mit denen der Monomere (siehe oben) und denen dünner Schichten (Abschnitt 2.2). Die zugehörigen Nickelschichten zeigen ausgeprägte Asymmetrien in den Differenzspektren und die aus diesen bestimmten Spin- und Bahnmomente sind vergleichbar mit den Literaturwerten, wie in Abschnitt 5.4.2 dargestellt. Die Differenzspektren der beiden Clustergrößen unterscheiden sich hingegen grundlegend von den Differenzspektren der Monomere. Im Rahmen des vorliegenden Signal-zu-Rausch Verhältnisses zeigt sich kein Beitrag zum Dichroismus in den Absorptionsspektren. Dieses Verhalten ist in allen Spektren der Di- und Trimere zu finden. Die Spektren der Trimere wurden bisher nicht reproduziert (siehe Tabelle 7.1). Allerdings ist die Reproduzierbarkeit der Messungen der Monomere und Dimere hoch, daher besitzt die vorliegende Messung des Trimers eine vergleichbare Aussagekraft da die Präparation der Proben mit der notwendigen Sorgfalt durchgeführt wurde. Die Richtigkeit dieser Ergebnisse wird durch die Reproduktion dieser in zwei Messzeiten bestätigt. Darüberhinaus kann ein versteckter Beitrag in den Spektren aufgrund einer Verschiebung der Energieskalen der links- und rechtszirkular polarisierten Photonen aufgrund der Kalibrierung mit Hilfe der Chromoxidkontamination des Refokussierspiegels ausgeschlossen werden (siehe Abschnitt A.4). Des Weiteren wurden die Spektren der Monomere auf dieselbe Weise wie die der Dimere und Trimere ausgewertet, so dass experimentelle Schwierigkeiten bzw. Schwierigkeiten in der Auswertung als Ursa-



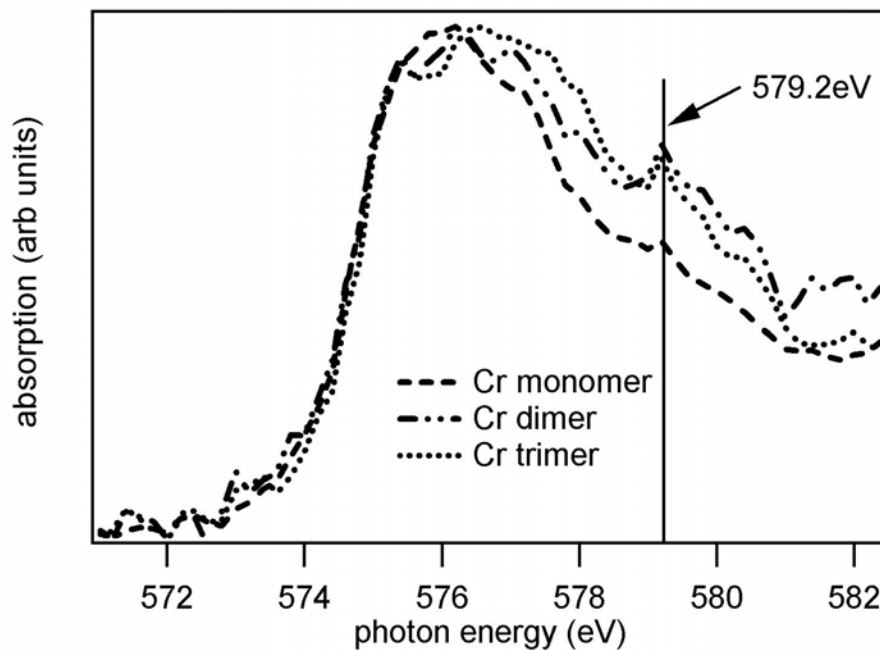
**Abbildung 7.3:** PEY Absorptionsspektren der Chrom Trimere auf einer senkrecht zur Oberfläche magnetisierten Nickeloberfläche. Das Differenzspektrum zeigt keinen Beitrag zum Dichroismus.

che des verschwindenden Dichroismus ausgeschlossen werden können. Infolgedessen muss die Ursache für dieses Verhalten in der Kopplung der Clustermomente an die des Substrats liegen.

Durch Addition der mit zirkularer Helizität gemessenen Spektren werden Summenspektren erzeugt. In Abbildung 7.4 sind die  $2p_{3/2}$  Maxima der Summenspektren der Monomere, Dimere und Trimere vergrößert abgebildet. Ein Vergleich dieser Spektren mit Spektren von Chromoxid zeigt, dass die Cluster oxidfrei präpariert wurden [70]. Die ansteigenden Flanken der  $2p_{3/2}$  Maxima liegen in den Spektren an derselben Energie, der Verlauf der abfallenden Flanke unterscheidet sich hingegen für die verschiedenen Clustergrößen, insbesondere für den Monomer. Bei einer Energie von 579.2eV ist ein Maximum zu finden, das in den Summenspektren aller drei Clustergrößen vorhanden ist. Diese Struktur kann aus einem Vergleich mit Absorptionsspektren freier Chromatome, siehe Abbildung 2.3 auf Seite 10, als Multiplettstruktur interpretiert werden. Hierbei ist diese für den Di- und Trimer größer als für den Monomer. Das Vorhandensein von Multiplettstrukturen vergleichbar der freier Atome bedeutet, dass die  $\text{Cr}_N/\text{Ni}$  Kopplung schwach ist, und die kleinen deponierten Cluster sich gegenüber stark gebundenen unterschiedlich verhalten. Gerade der Vergleich der Clusterspektren mit Spektren dünner Filme zeigt, dass in Absorptionsspektren von festkörperähnlichem Chrom diese Struktur nicht vorhanden ist. Daher ist eine grundlegende Änderung der magnetischen Eigenschaften der  $\text{Cr}_N/\text{Ni}$  Cluster gegenüber stark gebundenen Systemen, wie z.B.  $\text{Cr}_N/\text{Fe}$  Cluster, zu erwarten.

Die Spin-Bahn-Aufspaltung des Chroms reicht nicht mehr aus um die  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Beiträge des Spektrums vollständig zu trennen, da Chrom ein Vertreter der

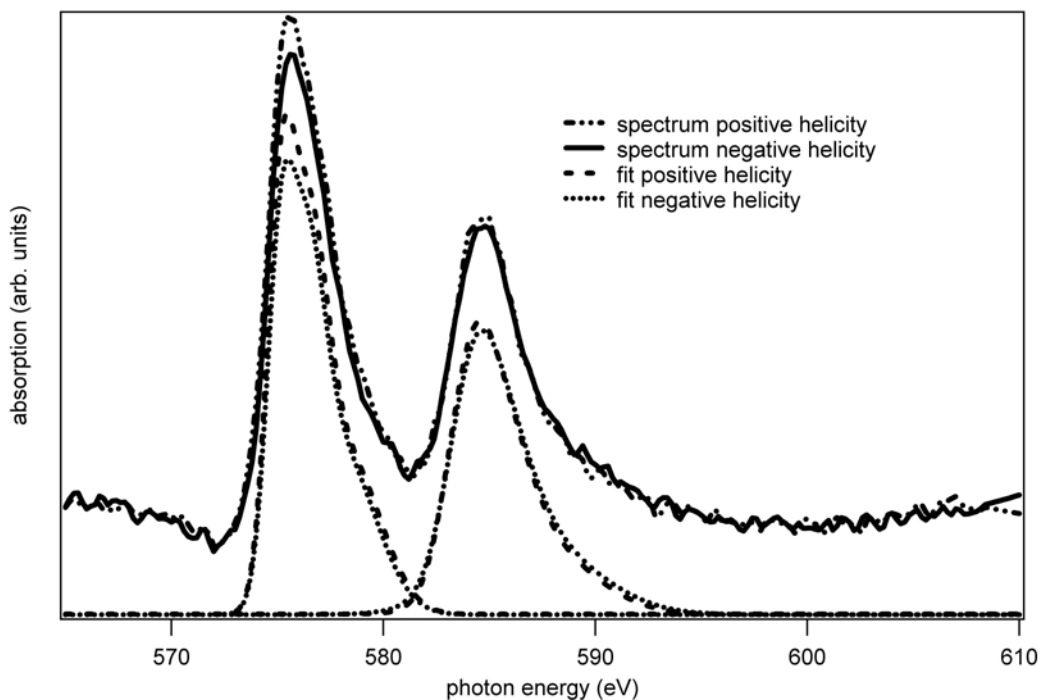




**Abbildung 7.4:** Summenspektren der  $2p_{3/2}$  Absorption der verschiedenen Clustergrößen. Die Spektren der Cluster zeigen hierbei eine Änderung der Peakform und der Linienbreite mit der Clustergröße.

frühen 3d-Übergangsmetalle ist. Daher wird durch das Fitten der einzelnen Maxima versucht, die Beiträge der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Maxima getrennt zu bestimmen, um insbesondere im Bereich des  $2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$  Überlapps mögliche verdeckte Beiträge zum Dichroismus zu finden. In Abbildung 7.5 ist ein Beispiel eines Fits eines Chrom Monomers gezeigt. Die Fits wurden wie in Anhang A.4 beschrieben durchgeführt. Der Vergleich der Fits der beiden Helizitäten zeigt, dass kein zusätzlicher Beitrag zum Dichroismus vorhanden ist. Aufgrund des kleinen Signal-zu-Rausch Verhältnisses der zugrunde liegenden Spektren konvergieren nicht alle Fits. Die Fits, die konvergieren, zeigen aber keinen zusätzlichen Beitrag zum Dichroismus. Daher ist keine Korrektur der in den Abbildungen 7.1 bis 7.3 gezeigten Differenzspektren nötig.

Göring et al. [58] stellen ein Verfahren vor, das aus der spektralen Form der Maxima das Extrahieren der magnetischen Eigenschaften ermöglicht. Das Verfahren basiert auf der Tensorentwicklung der spektralen Form von van der Laan [178], worin die spektralen Beiträge in Grundzustandsmultipolmomente  $w^{xyz}$  entwickelt werden. Aus der bekannten Zuordnung der Momente zu der spektralen Form lassen sich auf diese Weise die Momente bestimmen. Die Anwendung dieses Verfahrens hat zwei Nachteile. Erstens beruht diese Entwicklung nach Multipolmomenten der spektralen Form auf dem Einteilchenmodell. Wie aber bereits in den Abschnitten 2.2 und 3.1 erläutert, ist das Einteilchenmodell für Chrom aufgrund der Korrelationseffekte nur eingeschränkt anwendbar. Da desweiteren starke Annahmen über die Struktur des Valenzbandes notwendig sind, dieses aber gerade von der Clustergröße abhängen und selbst eine gesuchte Größe sind, sind diese Fits für die in der vorliegenden Arbeit



**Abbildung 7.5:** Monomer XMCD Spektren und Fits der separat gefitteten  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Absorptionsmaxima. Die XMCD Spektren wurden im TEY gemessen. Kein versteckter Beitrag zum Dichroismus ist vorhanden.

präsentierten Spektren von deponierten Clustern nicht sinnvoll durchführbar.

## 7.2 Diskussion

Der elektronische Grundzustand freier Chromatome ist  $[\text{Ar}]3d^54s^1$ . Die halb gefüllte d-Schale trägt zum magnetischen Spinnmoment mit  $5\mu_B$  und zum Bahnmoment mit  $0\mu_B$  bei. Das 4s-Elektron besitzt ein Spinnmoment von  $1\mu_B$  und ein Bahnmoment von  $0\mu_B$ . Daher sind freie Chromatome magnetisch und zeigen einen von Null verschiedenen Dichroismus [135]. Der Beitrag im dichroischen Spektrum der auf dem Nickelsubstrat deponierten Chromatome ist im Vergleich zu dem dünner Schichten, auf einem Eisensubstrat deponierter Cluster und dem freier Atome klein. Dieses Verhalten ist zunächst unerwartet. Rechnungen von Nonas et al. [116,117] zeigen, dass auf einem Nickelsubstrat deponierte Chromatome ein magnetisches Moment besitzen. Die Wechselwirkung der Chromatome mit dem Nickelsubstrat führt zu magnetischen Momenten des Chroms, welche erhöht sind, da die Kopplung an das Nickelsubstrat zu einer Umverteilung von Minoritätszuständen in Majoritätszustände führt [116]. Rechnungen von Lounis et al. [96], siehe Kapitel 2.2, zeigen eine antiferromagnetische Kopplung der adsorbierten Chromatome an die Momente der unterliegenden Nickelschicht. Der Energieunterschied zwischen der ferro- und antiferromagnetischen Phase ist aber klein, wie aus Abbildung 2.12 auf Seite 24 ersichtlich ist. Daher ist es bei Temperaturen  $T > 0K$  möglich, ebenso Konfigurationen in ferromagnetischer

Phase zu besetzen. Auf diese Weise verbleibt nur eine kleine mittlere Restmagnetisierung der Chromatome, und das kleine Signal in den Spektren des Dichroismus der Monomere ist daher nahe liegend. Die erhöhten Momente, welche von Nonas et al. berichtet werden können im Bild von antiferro- sowie ferromagnetischen Kopplung der Adatome verstanden werden und sind daher konsistent mit den vorliegenden Ergebnissen der Experimente.

Die Interpretation der vergleichsweise kleinen Asymmetrie in den Differenzspektren der Monomere als eine teilweise ferro- und antiferromagnetische Kopplung der Momente der Chromatome an die der Nickelunterlage wird von den Ergebnissen von Niklasson et al. [115], siehe Abschnitt 2.2, gestützt. Niklasson et al. berechnen die Spinnomente von Nickel-Chrom Schichtsystemen an deren Grenzfläche. Hierbei zeigen diese Rechnungen ein kleines, aber nicht verschwindendes Spinnmoment, welches vom Nickel in die erste Lage der Chromschicht induziert wird. Hierbei wird eine Änderung der Kopplungsrichtung der Chrom- und Nickelmomenten an der Grenzfläche für unterschiedliche Orientierungen (111), (011) sowie (001) gefunden. Für die (001) Orientierung wird eine antiparallele Kopplung der Spinnomente des Chroms an die des Nickels gefunden, hingegen für die (011) und (111) eine parallele. Der wesentliche Parameter welcher den Unterschied der Orientierungen in den Rechnungen markiert ist der Nächst-Nachbar-Abstand. Das bedeutet für die deponierten Cluster, dass eine Änderung des Nächst-Nachbar-Abstands die effektive Kopplungsrichtung der Momente beeinflusst. Zieht man die zwei Extremfälle des Lage-für-Lage Wachstums der Nickelschichten, eine vollständige und eine halb abgeschlossene Lage, heran, so ändern sich die Adsorptionsplätze für die Cluster (Oberflächenrauigkeit). D.h. bei einer halb abgeschlossenen Lage werden sich einige der Cluster an einer Stufenkante anlagern. Mit diesen unterschiedlichen Adsorptionsplätzen sind ebenso unterschiedliche Cr-Ni Abstände vorgegeben, die, wie zuvor diskutiert, zu einer unterschiedlichen Kopplungsrichtung der Momente führen. In dem durchgeführten Experiment ist es nicht möglich, die genaue Bedeckung im Bereich eines Bruchteils einer Monolage bzw. die Rauigkeit der Oberfläche zu bestimmen. Daher sind die beobachteten ferro- und antiferromagnetisch gekoppelten Systeme statistisch verteilt. Die vergleichsweise kleine Asymmetrie in den Differenzspektren wird daher über die Mittelwertbildung über viele Atome bei der Messung der Spektren erklärt.

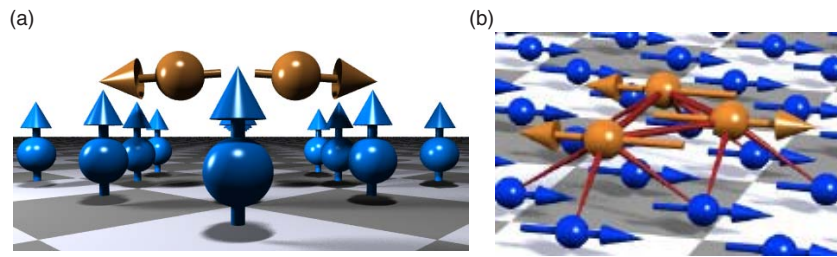
Der Chromdimer zeigt im Rahmen des vorliegenden Signal-zu-Rausch Verhältnisses einen verschwindenden Dichroismus in den Differenzspektren. Dieses Verhalten kann wie folgt verstanden werden. Im Unterschied zum Monomer kommen beim Dimer zwei konkurrierende Wechselwirkungen zum Tragen. Einerseits erfordert die Cluster-Substrat Wechselwirkung eine antiferromagnetische Kopplung der Momente der beiden Chromatome an die des Nickelsubstrats. Andererseits bevorzugt Chrom im Falle eines freien Dimers eine antiferromagnetische Kopplung innerhalb des Clusters. Diese beiden Wechselwirkungen stehen nun einander entgegen und konkurrieren. Da die Momente der beiden Chromatome nicht beiden Wechselwirkungen genügen können, ergeben sich hieraus so genannte frustrierte Momente. Die Frustration kann durch eine nichtkollineare Anordnung der atomaren Momente relaxiert werden, daher werden gegeneinander verkippte magnetische Momente für dieses Sy-

stem erwartet.

Für die deponierten Cluster ist in den Summenspektren eine Multiplettstruktur angedeutet. Multiplettstrukturen im  $2p \rightarrow 3d$  Absorptionsspektrum sind für stark gebundene Systeme, wie beispielsweise im Chromfestkörper, nicht vorhanden, hingegen sind sie in den Spektren der freien Atome, als Beispiel eines ungekoppelten Systems, vorhanden. Aus diesem Verhalten lässt sich eine vergleichsweise schwache Cluster-Substrat Kopplung folgern, welche insbesondere kleiner als die Chrom-Chrom Wechselwirkung innerhalb des Clusters ist. Diese schwache Kopplung wird des Weiteren in der Gleichheit der Position der ansteigenden Flanke der  $2p_{3/2}$  Maxima bestätigt. Ist die Cluster-Substrat Wechselwirkung weniger bedeutsam als die Cluster-Cluster Wechselwirkung, so ist es nahe liegend, dass ebenfalls die Chrom-Chrom Austauschwechselwirkung gegenüber der Cr-Ni Wechselwirkung dominiert. Diese ist im Falle von Chrom antiferromagnetisch und ein verschwindendes magnetisches Gesamtmoment ist daher zu erwarten.

Die Ergebnisse der Rechnungen von Lounis et al. [96] für den Dimer sind bereits in Abschnitt 2.2 erläutert worden. In den Rechnungen, welche ausschließlich kollineare Momente zulassen, ergibt sich eine antiparallele Anordnung der beiden Clustermomente. Dieses Verhalten ist für schwach an die Unterlage gekoppelte Systeme zu erwarten, wenngleich in diesem System Frustration aufgrund der Substrat Wechselwirkung vorhanden ist. Die nichtkollinearen Rechnungen ergeben eine Anordnung der Spinnomente, wie sie in Abbildung 7.6(a) abgebildet ist. Wiederum sind die Spinnomente nahezu antiferromagnetisch gekoppelt. Allerdings führt die Relaxation der Frustration zu einem Kippen der Momente parallel zur Substratoberfläche und zu einem von  $180^\circ$  verschiedenen Winkel der Spinnomente der beiden Chromatome. Beide Ergebnisse, d.h. die der nichtkollinearen und der kollinearen Rechnungen ergeben ein Gesamtmoment von nahezu Null. Daher wird bei diesem System ein verschwindender Dichroismus in den Differenzspektren erwartet.

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit denen auf einer Eisenoberfläche deponierten  $\text{Cr}_2/\text{Fe}$  zeigt, dass sich die Dimere auf diesen beiden Substraten grundsätzlich unterschiedlich verhalten.  $\text{Cr}_2/\text{Fe}$  zeigt eine große Asymmetrie im Differenzspektrum und die Anwendung der Summenregeln zur Bestimmung der Spinnomente liefern deutlich von Null verschiedene Momente, siehe Kapitel 8. Die Rechnungen von Nonas et al. [117] zeigen, dass aufgrund der stärkeren Lokalisierung der Nickel 3d-Elektronen am Ort der Atome, verglichen mit der von Eisen, die Hybridisierung als auch die Austauschkopplung mit dem Substrat geringer ist. D.h. im Vergleich mit der Cr-Fe Wechselwirkung ist die Kopplung zwischen Chrom und Nickel schwach. Der Vergleich der ansteigenden Flanken der  $2p_{3/2}$  Maxima der auf Nickel und Eisen deponierten Cluster bestätigt diesen Unterschied. Für die auf Eisen deponierten Chromcluster schiebt der Beginn der ansteigenden Flanke der  $2p_{3/2}$  Maxima mit der Clustergröße (siehe Kapitel 6), für die  $\text{Cr}_N/\text{Ni}$  Cluster nicht, wie aus Abbildung 7.4 ersichtlich ist. Daher ist die Cluster-Substrat Wechselwirkung der auf Nickel deponierten Cluster geringer als die der auf Eisen deponierten. Aufgrund der stärkeren Kopplung der Spinnomente des Chroms an das Eisensubstrat koppeln in den Rechnungen von Lounis et al. für dieses System beide Spinnomente der Chromatome innerhalb der Dimere



**Abbildung 7.6:** Ergebnisse der Rechnungen von Lounis et al. [96], welche nichtkollineare Momente beinhalten. (a) Dimer (b) Trimer. Der Trimer zeigt in den Rechnungen welche nichtkollineare Anordnungen der atomaren Momente beinhalten eine kollineare Anordnung dieser.

ferromagnetisch, bei gleichzeitiger antiferromagnetischer Kopplung an die Momente des Eisens. An diesem Beispiel zeigt sich der große Einfluss des Wechselspiels zwischen Cluster-Cluster sowie Cluster-Substrat Wechselwirkung auf die magnetischen Eigenschaften der deponierten Cluster.

Ein empirischer Ansatz zum Verständnis der verschwindenden Momente der Dimere und Trimere ergibt sich aus dem Verschwinden des magnetischen Moments von Nickel-Chrom Legierungen ab einem Chromanteil von 12%. Da für einen deponierten Chromdimer und Trimer lokal der Chromgehalt 12% übersteigt, ist zu erwarten dass diese Momente reduziert bzw. nahe Null sind. Allerdings lässt diese Interpretation nicht erkennen, wie dieser Effekt auf mikroskopischer Ebene zu verstehen ist.

Die magnetischen Eigenschaften von auf Nickel deponierten Chrom Trimeren weisen ein verschwindendes magnetisches Gesamtmoment auf. Die Diskussion der verschwindenden magnetischen Momente der Trimere ist grundsätzlich der der Dimere ähnlich. Die Austauschkopplung der Chromatome innerhalb des Clusters ist, wie zuvor diskutiert, größer als die des Chroms mit dem Nickel, so dass die antiferromagnetische Kopplung innerhalb des Clusters die antiferromagnetische Kopplung zwischen Cluster und Substrat übersteigt. Dieser Effekte wird gegenüber den Dimeren erhöht sein, da sich die Koordination der Chromatome innerhalb des Trimers gegenüber der des Dimers erhöht. Daher favorisieren schwach gekoppelte Chrom Trimere eine antiferromagnetische Kopplung der Chrommomente innerhalb des Clusters. Diese Argumentation wird von den Ergebnissen der Rechnungen freier Trimere gestützt, da diese eine nichtkollineare Kopplung der atomaren Momente ergeben, deren Gesamtmoment nahe Null ist. Wie in Abschnitt 2.2 diskutiert, wurden von Jamneala et al. [73] die magnetischen Eigenschaften dreier stabilen Geometrien der von auf einer unmagnetischen Au(111) Oberfläche deponierten Chrom Trimere untersucht: die lineare Kette, symmetrische und gleichschenklige Dreiecke. Es werden von der Geometrie der deponierten Cluster abhängige magnetische Momente gefunden. Es zeigt sich für die Anordnung in einer linearen Kette und dem symmetrischen Dreieck verschwindende magnetische Momente, für die Anordnung im gleichschenkligen Dreieck ein Nichtverschwindendes. Die Hybridisierung der 3d-Clusterorbitale mit denen des Substrats ist aufgrund der vollständig befüllten d-Orbitale des Golds vergleichs-

weise gering und die Kopplung der Momente der einzelnen Clusteratome wird von der Chrom-Chrom Wechselwirkung dominiert. Daher ist ein Vergleich mit den auf einer Nickeloberfläche, im Unterschied zu den auf der Eisenoberfläche, deponierten Cluster möglich und unmagnetische Strukturen der auf dem Nickel deponierten Cluster sind für manche der Strukturen zu erwarten. An diesem Beispiel sieht man die starke Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Struktur der Cluster. Eine kleine Änderung der Nächst-Nachbar-Abstände kann zum Verschwinden des Gesamtmoments führen.

Die Ergebnisse von Lounis et al. für deponierte Chrom und Mangan Trimere sind grafisch in Abbildung 7.6(b) abgebildet. Als Ergebnis bevorzugen Chrom Trimere in der nichtkollinearen Rechnung eine kollineare Anordnung der magnetischen Momente. Dieses Ergebnis ist überraschend, da die Cluster-Substrat Wechselwirkung vergleichsweise gering ist und die antiferromagnetische Kopplung der Chrommomente innerhalb des Clusters eine nichtkollineare Anordnung der Momente wegen dem Wechselspiel zwischen antiferromagnetischer Kopplung und Frustration mit dem Ergebnis kleiner bis verschwindender Gesamtmagnetisierung bevorzugt. Die sich aus den Rechnungen ergebende Gesamtmagnetisierung ist deutlich von Null verschieden und steht damit im Widerspruch zum experimentellen Befund. Die Rechnungen sind allerdings schwierig durchzuführen, da eine kleine Änderung des Nächst-Nachbar-Abstandes zu substantiell anderen magnetischen Eigenschaften führt. Daher ist eine Berücksichtigung von Relaxationseffekten, welche in den bisher präsentierten Ergebnissen von Lounis et al. [96] nicht beachtet wurden, grundlegend zur Berechnung der magnetischen Eigenschaften der Cluster. Im Unterschied zu dem Ergebnis der Chrom Trimere ist für Mangan, siehe Abbildung 2.14(b)-(c), eine nichtkollineare Struktur der magnetischen Momente gegenüber denen des Nickelsubstrats zu erwarten, wobei die Momente innerhalb des Clusters nahezu kollinear angeordnet sind. Diese Konfiguration ist der der Chrom Trimere sehr ähnlich, da eine nahezu kollineare Kopplung innerhalb des Clusters vorliegt, welche allerdings im Vergleich zum Chrom gegenüber den Momenten des Nickels verkippt ist. Eine solche Anordnung der einzelnen Spinmoment führt aber auch zu einem nicht verschwindendem magnetischen Moment der Cluster. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Ergebnisse von Lounis et al. [96] sind ein Zwischenergebnis. Um die experimentellen Befunde zu beschreiben, werden diese Rechnungen weiter verbessert.

## Kapitel 8

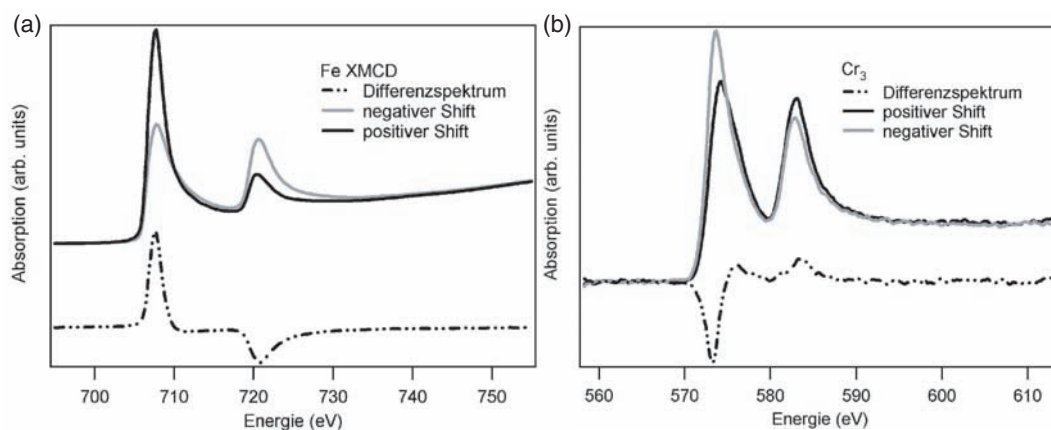
# Magnetische Struktur bei starker $\text{Cr}_N$ -Substrat Wechselwirkung

Aus den polarisationsabhängig gemessenen Röntgenabsorptionsspektren werden die magnetischen Eigenschaften der auf dem Fe/Cu(100) Substrat deponierten  $\text{Cr}_N$  Cluster ( $N=1..13$  Atome pro Cluster) bestimmt und diskutiert. Die Ergebnisse werden mit den Ergebnissen von Rechnungen dieses Systems von Lounis et al. verglichen.

### 8.1 Kopplung an das Substrat

Abbildung 8.1(b) zeigt am Beispiel des  $\text{Cr}_3$  Clusters XMCD Spektren. Diese zeigen die typische Struktur der  $2p \rightarrow 3d$  Resonanzen des Chroms, siehe Abschnitt 2.2. Abbildung 8.1(a) zeigt die XMCD Spektren der zugehörigen Eisenschicht. In den Abbildungen werden die Spektren unterschiedlicher Helizität mit positivem/ negativem Undulatorshift bezeichnet, da diese Einstellung am Undulator die Helizität der Photonen festlegt. Die Messungen an den Clustern wurden, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, in normalem Einfall der zirkular polarisierten Photonen gemessen. Daher sind die gemessenen Spektren ausschließlich für die Komponente des Magnetfeldes senkrecht zur Probenoberfläche sensitiv. Die relative Kopplung zwischen der Helizität der einfallenden Strahlung und der Richtung des Magnetfeldes ist im Vorzeichen der Asymmetrie der Differenzspektren der  $2p_{3/2}$  Anregung ersichtlich. Besitzt die Asymmetrie für die Cluster- und für die Eisenspektren dasselbe Vorzeichen bei derselben Bildung der Differenzspektren, so sind die Clustermomente parallel an die Momente der Eisenschicht gekoppelt. Unterscheiden sich die Vorzeichen, so liegt eine antiferromagnetische Kopplung vor. Da ein Vorzeichenwechsel in den Asymmetrien der  $2p_{3/2}$  Absorption der Cluster- und Eisenspektren vorhanden ist (Abbildung 8.1), koppeln die Momente der Chromcluster antiferromagnetisch an die Momente der Eisenunterlage.

Eine antiferromagnetische Kopplung der Chrommomente an die des Eisens ist in Übereinstimmung mit dem typischen Kopplungsverhalten zwischen Chrom und



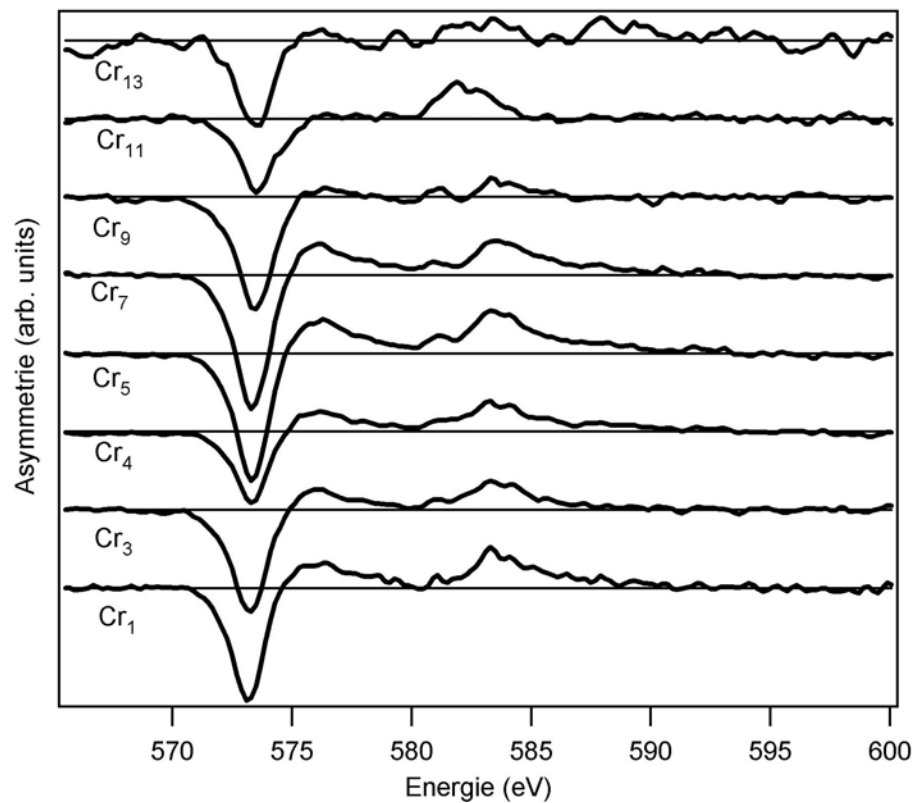
**Abbildung 8.1:** (a) XMCD Spektren der Eisenschicht (b) XMCD Spektren von  $\text{Cr}_3$  Clustern. Eine antiferromagnetische Kopplung der Clustermomente an die Momente der Eisenschicht wird beobachtet.

Eisen, wie sie bereits in Kapitel 2.2 erläutert wurde.

## 8.2 Normierter Dichroismus

In Abbildung 8.2 sind Differenzspektren einiger ausgewählter Clustergrößen abgebildet. Abbildung 6.1 auf Seite 98 zeigt die zugehörigen Summenspektren. Eine Änderung der spektralen Eigenschaften in Abhängigkeit der Clustergröße ist erkennbar. Um die damit verbundene Änderung der magnetischen Eigenschaften der Cluster zu quantifizieren, wird anschließend der normierte Dichroismus der einzelnen Clusterpräparationen für die verschiedenen Beiträge zum Differenzspektrum bestimmt. Wie bereits angemerkt wird in der Literatur ([83] und darin enthaltene Referenzen) der normierte Dichroismus als ein Maß für die Magnetisierung verwendet. Im Unterschied zu der bisher verwendeten Definition des normierten Dichroismus, der als die Fläche der  $2p_{3/2}$  Asymmetrie dividiert durch die  $2p_{3/2}$  Fläche des Summenspektrums definiert wurde, wird nun die Fläche der jeweiligen Asymmetrie normiert auf die Gesamtfläche  $2p_{3/2} + 2p_{1/2}$  des Summenspektrums genutzt. Diese Definition vermeidet Fehler bei der Trennung der überlappenden  $2p_{3/2}$ ,  $2p_{1/2}$  Beiträge und ist daher genauer in Bezug auf eine größenabhängige Änderung magnetischen Eigenschaften der Cluster. Die Flächen des Summenspektrums wurden nach dem Abzug der Stufenfunktion bestimmt, da nur Anregungen in d-artige Zustände berücksichtigt werden sollen. Die Vorgehensweise bei der Flächenintegration wird in Anhang A.5 erläutert. Die Fläche der  $2p_{3/2}$  Maxima der Differenzspektren werden in positive und negative Beiträge aufgespalten, wie aus dem Differenzspektrum des  $\text{Cr}_3$  Clusters in Abbildung 8.1(b) zu entnehmen ist und daher wird im Weiteren zwischen negativen und positiven Anteilen der  $2p_{3/2}$  Asymmetrie unterschieden. Die Integrationsgrenze zwischen dem positiven und negativen Anteil wurde in den Nulldurchgang des Spektrums zwischen den Extrema innerhalb des  $2p_{3/2}$  Maximums gelegt. Der normierte Dichroismus wurde für die drei in Anhang A besprochenen Auswertungsschemata be-



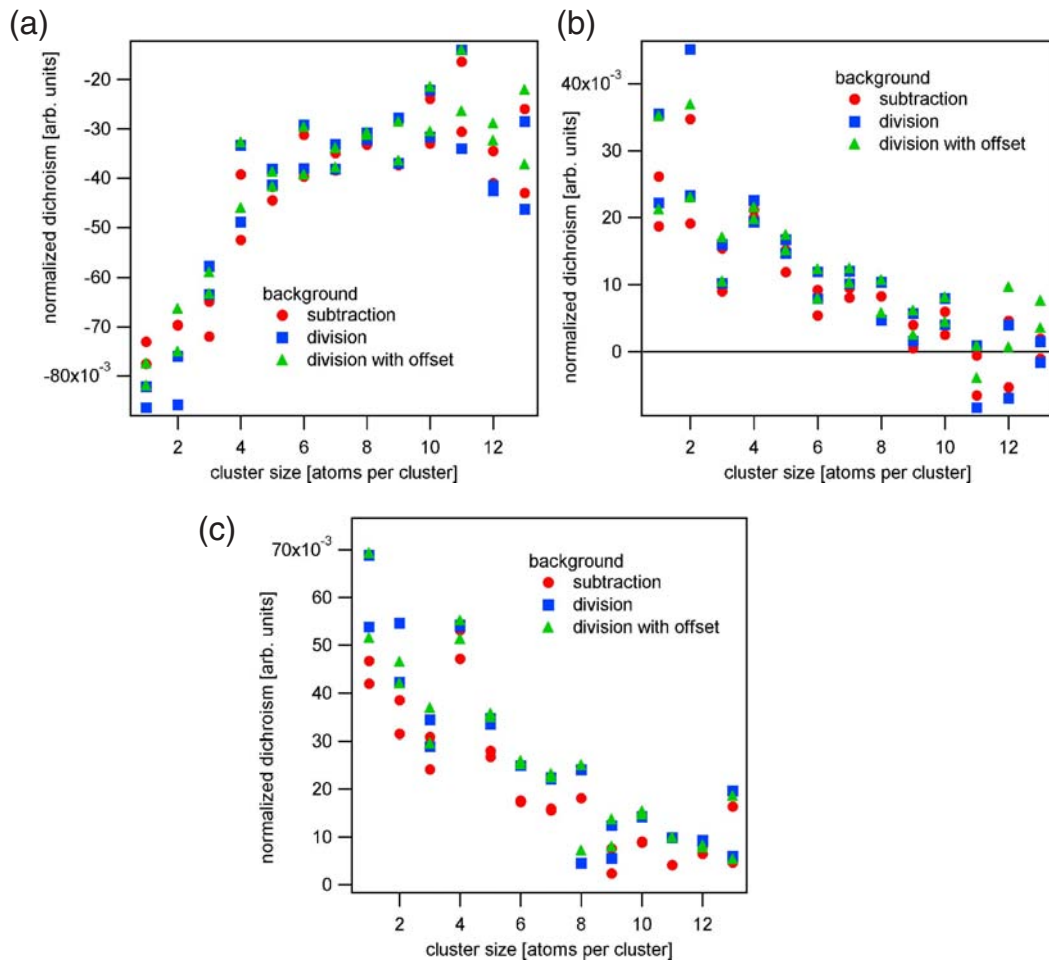


**Abbildung 8.2:** Differenzspektren für einiger der Clustergrößen. Spektren nach Hintergrunddivision sind gezeichnet.

stimmt: Hintergrundsubtraktion, Hintergrunddivision und Hintergrunddivision mit Offset-Korrektur. Für die Auswertung mit Hintergrunddivision verändert der Abfall des Hintergrundspektrums das  $L_3/L_2$  Flächenverhältnis und daher wurde dieses berücksichtigt. Die Ergebnisse der drei Hintergrundkorrekturen Subtraktion, Division und Division mit Offset sind in den jeweiligen Abbildungen dargestellt. Die Streuung der Werte dieser unterschiedlichen Auswertungen ist ein Maß für den statistischen Fehler, der sich in der Auswertung aufgrund des Signal-zu-Rausch Verhältnisses und des Hintergrundes ergibt. Systematische Fehler sind in der Streuung dieser Werte offensichtlich nicht enthalten. Abbildung 8.3 und Tabelle 8.1 zeigen die Werte des normierten Dichroismus in Abhängigkeit der Clustergröße.

Figur 8.3(a) zeigt den negativen Beitrag (negatives Vorzeichen der Flächen) des  $2p_{3/2}$  Maximums der Asymmetrie in Abhängigkeit der Clustergröße. Es wird ein starker Abfall des normierten Dichroismus mit steigender Clustergröße beobachtet. Der Abfall ist bis zu einer Clustergröße von sechs Atomen pro Cluster stark, wird aber hin zu größeren Clustern schwächer. Für Clustergrößen oberhalb acht Atome pro Cluster verhält er sich nahezu konstant mit der Clustergröße, ist aber nach wie vor deutlich von Null verschieden.

Der positive Beitrag zur Asymmetrie der  $2p_{3/2}$  Resonanz ist in Abbildung 8.3(b) gegen die Clustergröße gezeichnet. Wie bereits für den negativen Beitrag gefunden,



**Abbildung 8.3:** (a) Normierter Dichroismus des negatives Beitrags zur  $2p_{3/2}$  Asymmetrie (b) Positiver Beitrag zur  $2p_{3/2}$  Asymmetrie (c) Normierter Dichroismus der  $2p_{1/2}$  Asymmetrie in Abhängigkeit der Clustergröße.

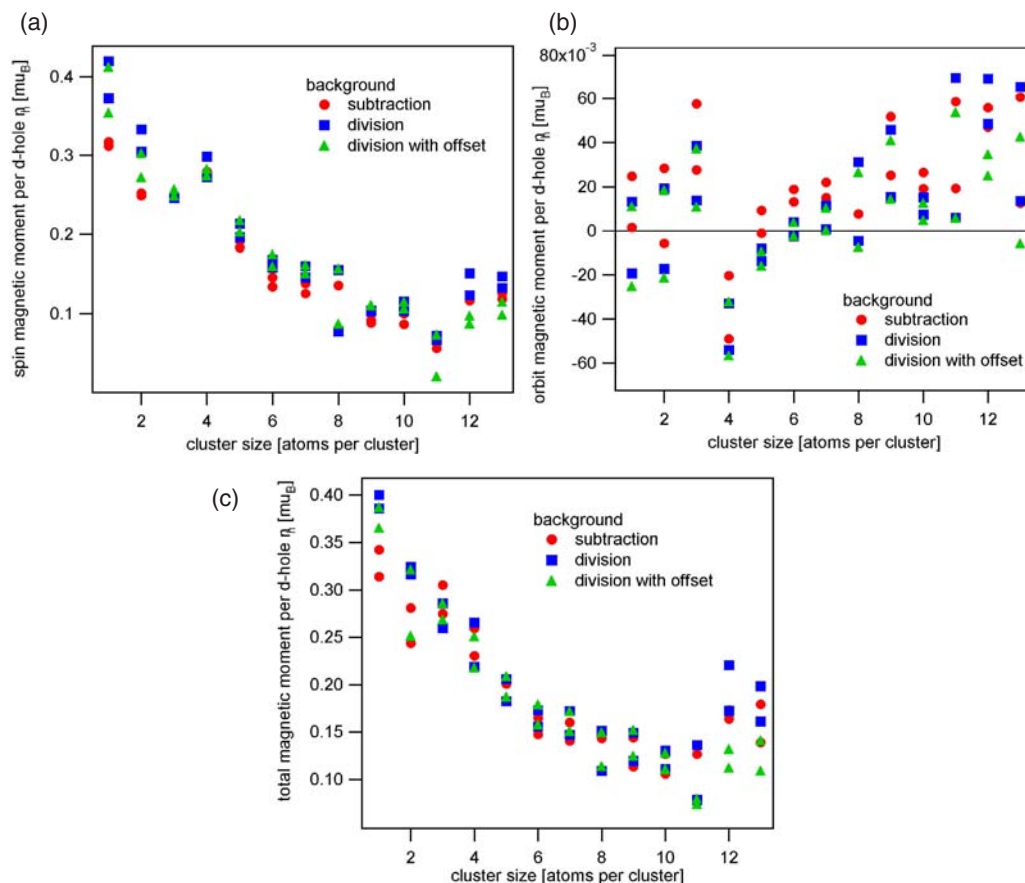
fällt der normierte Dichroismus des positiven Beitrags mit steigender Clustergröße ab. Im Unterschied zum negativen Anteil fällt der Positive für die großen Cluster bis nahe Null ab. Da allerdings das Signal-zu-Rausch Verhältnis im Differenzspektrum aufgrund der kleineren Asymmetrien für große Cluster kleiner wird, ist dieser ohnehin kleine Anteil nur schwer für die größeren Cluster zu bestimmen, wie auch aus Abbildung 8.2 hervorgeht. Bei genauerem Betrachten des Verlaufs mit der Clustergröße zeigt sich für den Trimer ein im Vergleich zu den benachbarten Clustergrößen kleiner Beitrag zum normierten Dichroismus.

Die Werte des normierten Dichroismus des  $2p_{1/2}$  Beitrags sind in Abbildung 8.3(c) grafisch dargestellt. Hier ist ebenfalls ein starker Abfall mit ansteigender Clustergröße des normierten Dichroismus zu sehen. Der Abfall desselben ist bis zu einer Clustergröße von etwa neun Atomen pro Cluster vorhanden. Größere Cluster zeigen einen nahezu konstanten normierten Dichroismus, der von Null verschieden ist. Auffallend ist hierbei der Wert des  $\text{Cr}_4$  Clusters. Er ist verglichen mit den Werten benachbarter Clustergrößen stark erhöht und vergleichbar mit dem des Monomers.

Clustergröße	1	1	2	2	3	3	4	4	5
L <sub>3</sub> neg. Beitrag norm. Dichr. (%)	-8.6	-8.2	-7.6	-8.6	-5.8	-6.3	-3.3	-4.9	-3.8
L <sub>3</sub> pos. Beitrag norm. Dichr. (%)	3.5	2.2	2.3	4.5	1.6	1.6	1.9	1.9	1.7
L <sub>2</sub> norm. Dichr. (%)	6.9	5.4	4.2	5.5	5.5	2.9	5.4	5.4	3.3
Clustergröße	5	6	6	7	7	8	8	9	9
L <sub>3</sub> neg. Beitrag norm. Dichr. (%)	-4.1	-2.9	-3.8	-3.3	-3.8	-3.2	-3.2	-3.7	-2.8
L <sub>3</sub> pos. Beitrag norm. Dichr. (%)	1.5	0.8	1.2	1.2	1.0	1.0	0.5	0.2	0.6
L <sub>2</sub> norm. Dichr. (%)	3.5	2.5	2.5	2.2	2.2	2.4	0.4	0.5	1.2
Clustergröße	10	10	11	11	12	12	13	13	
L <sub>3</sub> neg. Beitrag norm. Dichr. (%)	-3.2	-2.2	-1.4	-3.4	-4.3	-4.1	-4.6	-2.9	
L <sub>3</sub> pos. Beitrag norm. Dichr. (%)	0.8	0.4	0.1	-0.8	-0.7	0.4	-0.2	0.2	
L <sub>2</sub> norm. Dichr. (%)	1.4	1.4	1.4	-0.6	0.9	0.9	0.6	2.0	

**Tabelle 8.1:** Werte des normierten Dichroismus für die beiden Beiträge der  $2p_{3/2}$  Absorption und der  $2p_{1/2}$  Absorption sämtlicher Clusterpräparationen. Ausschließlich Werte nach Hintergrunddivision sind tabelliert. Zur Erläuterung siehe Text.

Die Analyse der Summenspektren ergibt ein im Rahmen der Statistik konstantes  $L_3/L_2$  Verhältnis der Flächen in den Summenspektren. Daher ist der normierte Dichroismus als ein Maß für die magnetischen Eigenschaften der  $Cr_N/Fe$  Cluster geeignet. Hierbei gilt allerdings zu beachten, dass der normierte Dichroismus dieser Absorptionsspektren ein Maß für die Projektion der mittleren magnetischen Momente der Cluster senkrecht zur Oberfläche ist. Auf die lokalen Momente einzelner Atome innerhalb der Cluster kann nicht zurück geschlossen werden. Eine Abnahme desselben ist daher mit einer Abnahme der mittleren magnetischen Momente gleichzusetzen. Das Fallen der Werte der unterschiedlichen Beiträge zum normierten Dichroismus mit steigender Clustergröße ist charakteristisch für das System  $Cr_N/Fe$ , wie die nachfolgend erläuterten Größen der magnetischen Eigenschaften der Cluster bestätigen. Die Diskussion der mit steigender Clustergröße abnehmenden magnetischen Momente ist in den nachfolgenden Abschnitten ausgeführt.



**Abbildung 8.4:** Magnetische Momente aus der Anwendung der XMCD Summenregeln (a) Spinmomente (b) Bahnmomente (c) Gesamtmomente. Die Ergebnisse unterschiedlicher Hintergrundkorrekturen sind eingezeichnet. Zur Erläuterung siehe Kapitel A.

### 8.3 Magnetische Momente pro 3d-Lochzustand

Aus den XMCD Spektren können mit den Summenregeln, siehe Abschnitt 3.2, die magnetischen Spin- und Bahnmomente bestimmt werden. Zunächst werden die Momente pro 3d-Lochzustand  $n_h$  berechnet, um Annahmen in der Zahl dieser, insbesondere deren Abhängigkeit von der Clustergröße, zu umgehen. Die Bestimmung der magnetischen Momente ist im Detail in Anhang A.5 beschrieben. Hierzu wurde ein Polarisationsgrad von  $90 \pm 2\%$  [155] der einfallenden Photonen sowie normaler Einfall<sup>1</sup> auf die Probenoberfläche angenommen. Die Momente wurden für die verschiedenen Auswertungsschemata bestimmt; deren Streuung reflektiert den statistischen Fehler.

Abbildung 8.4(a) zeigt die Spinmomente  $m_s$  pro 3d-Lochzustand gegen die Clustergröße gezeichnet. Die Spinmomente fallen mit steigender Clustergröße von einem bis dreizehn Atomen pro Cluster etwa um einen Faktor vier von  $\sim 0.4 \mu_B/n_h$  für den Monomer auf  $\sim 0.1 \mu_B/n_h$  für die großen Cluster ab. Das Abfallen der Spinmomente

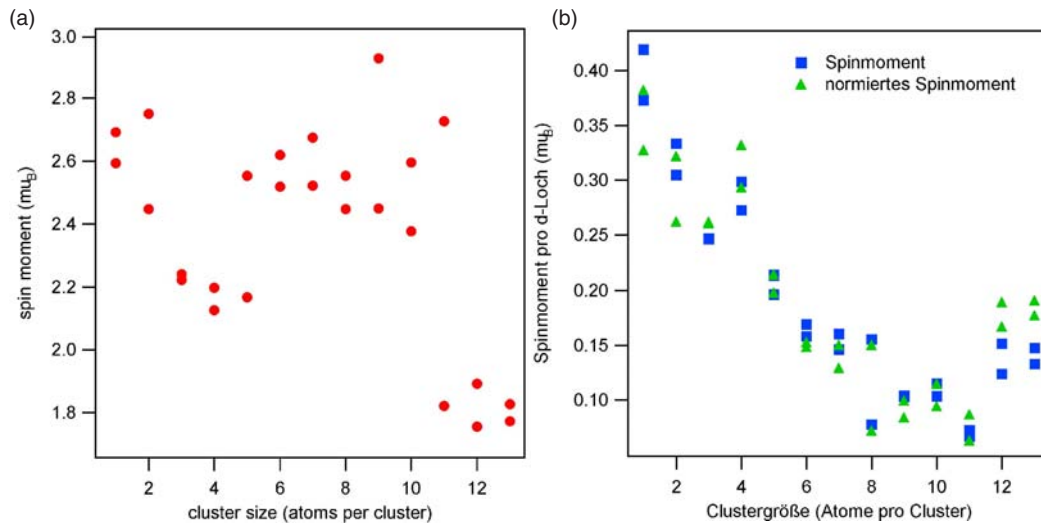
<sup>1</sup>Eine kleine Änderung des Einfallswinkels hat einen sehr geringen Einfluss auf das dichroische Signal, da der Einfallswinkel mit  $\propto \cos(\alpha)$  eingeht und  $\cos(\alpha) \approx 1$  für kleine Winkel  $\alpha$  gilt.

ist nicht gleichmäßig über den Größenbereich verteilt. Bis zu einer Clustergröße von sechs Atomen pro Cluster fallen die Momente stark ab, für größere Cluster hingegen schwächt sich der Abfall ab und die Spinmomente sind nahezu konstant. Auffallend in dieser Reihe ist das stark erhöhte Spinmoment des  $\text{Cr}_4$  Clusters, welches aus dem Verlauf deutlich hervor sticht. Der  $\text{Cr}_{11}$  Cluster zeigt ein Spinmoment, das vergleichbar klein ist. Aufgrund von Korrelationseffekten und der Schwierigkeit bei Trennung der  $2p_{3/2}$  von den  $2p_{1/2}$  Beiträgen in den Spektren entsprechen die absoluten Werte der Spinmomente nicht den Tatsächlichen. Daher ist für die Bestimmung dieser eine Korrektur der Summenregel für Chrom, wie in Abschnitt 3.2 diskutiert notwendig. Diese Kalibrierung der Spinmomente wird nachfolgend in Abschnitt 8.5 erläutert. Der Verlauf der Spinmomente mit der Clustergröße ist dennoch aussagekräftig, da systematische Fehler in der Anwendung der Summenregel (siehe Abschnitt 3.2) sowie der Auswertung (Stufenfunktion, Hintergrundbehandlung,...) für sämtliche Spektren gleich sind. Daher ist die beobachtete relative Änderung der Spinmomente mit der Clustergröße von hoher Aussagekraft, die absoluten Werte sind hingegen den Einschränkungen unterlegen.

Abbildung 8.4(b) zeigt die magnetischen Bahnmomente  $m_l$  pro 3d-Lochzustand für die verschiedenen Clusterpräparationen. Sämtliche Bahnmomente der Cluster sind vom Betrag kleiner  $0.08\mu_B/n_h$ . Die Variation der Bahnmomente mit der Clustergröße ist wesentlich kleiner als die Variation der Spinmomente. Die Bahnmomente der Monomer- und Dimerpräparationen zeigen, unter der Berücksichtigung der Streuung der unterschiedlichen Präparationen und Auswertungen, ein Bahnmoment von Null. Das Bahnmoment des Trimers ist leicht von Null verschieden verglichen mit den Momenten des Monomers und Dimers, und zeigt daher eine parallele Kopplung an das Spinmoment (gleiches Vorzeichen der Momente). Das Bahnmoment des  $\text{Cr}_4$  unterscheidet sich signifikant von den restlichen Momenten. Es besitzt ein negatives Vorzeichen und ist daher antiparallel an das Spinmoment gekoppelt. Ausgehend von dem  $\text{Cr}_4$  Cluster zeigen die Cluster im Bereich von fünf bis acht Atomen pro Cluster ein Bahnmoment im Rahmen der Statistik von Null. Aufgrund der mit steigender Clustergröße kleiner werdenden Asymmetrien, siehe Abbildung 8.2, steigt der Fehler in der Bestimmung der Flächen dieser. Daher sind die Bahnmomente für die größeren Cluster mit einem vergleichsweise hohem Fehler behaftet.

Die Gesamtmomente  $m_{ges} = m_s + m_l$  sind in Abbildung 8.4(c) gegen die Clustergröße gezeichnet. Die stark abfallenden Spinmomente dominieren den Verlauf der Gesamtmomente, so dass ein stark mit der Clustergröße abfallendes Gesamtmoment für die kleinen Cluster zu beobachten ist. Für Cluster größer sechs Atome pro Cluster ist das Gesamtmoment nahezu konstant bei  $\sim 0.13\mu_B/n_h$ . Aufgrund der antiparallelen Kopplung der Spin- und Bahnmomente des  $\text{Cr}_4$  Clusters ist dessen Gesamtmoment im Verlauf nicht länger auffällig. Anhand dieses Verhaltens zeigt sich die Stärke von XMCD Messungen. Nur durch die getrennte Bestimmung von Spin- und Bahnmomenten konnte das anormale magnetische Verhalten des  $\text{Cr}_4$  Clusters nachgewiesen werden.

In Tabelle 8.2 sind die Werte der Spin-, Bahn- und Gesamtmomente pro d-Lochzustand gelistet. Für bessere Übersichtlichkeit sind nur die Werte nach Hin-



**Abbildung 8.5:** (a) Spinmomente der Eisenschichten für die jeweiligen Clusterpräparationen (b) Ausgefüllte Quadrate: Spinmomente der Cluster nach den Summenregeln. Ausgefüllte Dreiecke: Spinmomente der Cluster normiert auf die Spinmomente der zugehörigen Eisenschichten.

tergrunddivision tabelliert.

Die Spinmomente der jeweiligen Eisensubstrate variieren leicht von Präparation zu Präparation, wie in Abschnitt 5.4.1 erläutert und diskutiert. Diese Variation in der Magnetisierung konnte einem schichtdickenabhängigen Reorientierungsübergang der leichten Magnetisierungsrichtung von einer normal zur Oberfläche stehenden hin zu einer parallel orientierten zugeordnet werden. Dieser Reorientierungsübergang führt zu einer Verringerung der mittleren magnetischen Momente der Eisenschichten, da nur die Projektion der Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche im Experiment nachgewiesen werden kann. Domänenbildung der Fe/Cu(100) Schichten führt ebenfalls zu einer Verringerung der mittleren magnetischen Momente der Eisenschichten, da die antiparallele Kopplung einzelner Domänen die effektive Magnetisierung verringert. Die Variationen in den magnetischen Momenten der Eisenschichten induzieren Änderungen in den magnetischen Eigenschaften der Cluster. Um den Einfluss der magnetischen Eigenschaften der Unterlage im Verlauf der Clustermomente zu korrigieren, werden die Spinmomente der Cluster durch die Spinmomente der Eisenschichten dividiert und anschließend mit dem Mittelwert der Spinmomente der Eisenschicht multipliziert. In Abbildung 8.5(a) sind die Spinmomente der Eisenschichten in Abhängigkeit von der Größe der auf ihnen deponierten Clustergrößen gezeigt. Die Werte zeigen keinen Trend mit der Clustergröße, variieren aber für unterschiedliche Präparationen. Abbildung 8.5(b) zeigt den Verlauf der Spinmagnetisierung der Cluster. Dreiecke zeigen die Spinmomente der Cluster normiert auf die Spinmomente des Eisensubstrats, Quadrate die unnormierten Spinmomente der Cluster. Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit sind nur die Werte der Auswertung mit Hintergrunddivision abgebildet. Nur kleine Unterschiede in der Spinmagnetisierung der Cluster ergeben sich nach Normierung auf die Spinmagnetisierung des Eisens und der Verlauf

Größe	1	1	2	2	3	3	4	4	5
Spin	0.42	0.37	0.30	0.33	0.25	0.25	0.27	0.30	0.20
Bahn	-0.019	0.013	0.019	-0.017	0.014	0.037	-0.054	-0.033	-0.014
Gesamt	0.40	0.39	0.32	0.32	0.26	0.29	0.22	0.27	0.18
Größe	5	6	6	7	7	8	8	9	9
Spin	0.21	0.16	0.17	0.15	0.16	0.16	0.08	0.10	0.10
Bahn	-0.008	-0.002	0.004	0.001	0.012	-0.004	0.031	0.046	0.015
Gesamt	0.21	0.16	0.17	0.15	0.17	0.15	0.11	0.15	0.12
Größe	10	10	11	11	12	12	13	13	
Spin	0.12	0.10	0.07	0.07	0.15	0.12	0.13	0.15	
Bahn	0.015	0.007	0.006	0.069	0.069	0.048	0.065	0.014	
Gesamt	0.13	0.11	0.08	0.13	0.22	0.17	0.20	0.16	

**Tabelle 8.2:** Spin-, Bahn und Gesamtmomente pro d-Lochzustand der Cr-Cluster in Einheiten  $\mu_B/n_h$ . Ausschließlich Werte nach Hintergrunddivision sind tabelliert. Der Fehler der Messungen wird durch die Streuung der Werte in den zugehörigen Abbildungen reflektiert.

der Spinmomente der Cluster ist im Prinzip unabhängig von den Schwankungen der Magnetisierung des Substrats.

Die aus den Spektren bestimmten Momente der Cluster werden jedoch aufgrund der nicht vollständigen Magnetisierung des Eisensubstrats unterschätzt, da der Mittelwert der Spinmagnetisierung der für die Cluster präparierten Eisenschichten kleiner als die Sättigungsmagnetisierung dieser Eisenschichten ist. Folgt man Literaturwerten von Schmitz et al., so sind die magnetischen Momente einer Eisenschicht in der Sättigung bei  $2.8\mu_B$  zu finden [150], der Mittelwert der Spinmagnetisierung der in dieser Arbeit verwendeten Eisenschichten liegt hingegen bei  $2.4\mu_B$  (Abschnitt 5.4.1 und 4.4.2). Unter der Annahme, dass die Werte der Eisenmagnetisierung aufgrund eines Reorientierungsübergangs der Magnetisierung reduziert sind, kann eine mittlere Korrektur von +17% für die tatsächlichen Momente der Cluster abgeleitet werden.

Der statistische Fehler in der Bestimmung der einzelnen Spin-, Bahn- und Gesamtmomente wird in der Streuung der verschiedenen Hintergrundkorrekturen wiederspiegelt und kann mit 10-15% abgeschätzt werden. Der Einfluss eines sich leicht ändernden Hintergrundes wurde durch das Fitten und Subtrahieren eines Polynoms n-ter Ordnung ( $n=3..8$ ) an die Spektren simuliert. Die Änderung der Flächen für die Spektren nach Abzug der Fits ist ebenfalls im Bereich 10-15% zu finden und daher reflektieren die verschiedenen Auswertungen den Fehler einer imperfekten Hintergrundkorrektur.

Die magnetischen Momente wurden unter Anwendung der XMCD Summenregeln abgeleitet. Die Anwendung der Summenregeln unterliegt jedoch Einschränkungen, wie in Abschnitt 3.2 diskutiert. So können die Spinmomente nicht unabhängig von dem Dipoloperator  $T_z$ , der bereits in Abschnitt 3.2 eingeführt wurde, bestimmt

werden  $m_s = 2\langle S_z \rangle + 7\langle T_z \rangle$ .  $T_z$  beschreibt die Aspherizität der Spinverteilung und daher ist dieser Term für niederdimensionale Systeme wie kleine deponierte Cluster nicht zu vernachlässigen, wie frühere Arbeiten an kleinen deponierten Eisenclustern zeigen [87,88]. Es ist zu erwarten, dass  $T_z$  stark von der Umgebung der einzelnen Clusteratome abhängt, und daher die Kopplung an das Eisensubstrat sowie die Größe der Cluster eine Rolle spielen. Neben  $T_z$  führen Korrelationseffekte sowie die zur Trennung der  $2p_{3/2,1/2}$  Maxima nicht mehr ausreichende Spin-Bahn-Aufspaltung zu Abweichungen der mit den Summenregeln berechneten Momente von den Tatsächlichen. Daher ist eine Korrektur dieser erforderlich, welche bereits in Abschnitt 3.2 vorgestellt wurde und deren Ergebnisse in Abschnitt 8.5 auf die Daten angewendet wird.

Wie lassen sich die stark mit der Clustergröße abfallenden Spinmomente verstehen? Hierzu werden diese experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen der Rechnungen von Lounis et al. [96], welche bereits in Abschnitt 2.2 erläutert wurden, verglichen und diskutiert. Die Ergebnisse der Rechnungen zeigen einen mit dem experimentellen vergleichbaren Abfall der Spinmomente im Bereich bis 5 Atome pro Cluster. Diese zeigen in den Rechnungen einen Abfall der mittleren magnetischen Momente pro d-Loch um etwa einen Faktor fünf und ist beim Pentamer abgeschlossen. Experimentell ist der starke Abfall um etwa einen Faktor vier in einem Größenbereich bis sechs Atome pro Cluster zu finden. Im Rahmen der Ungenauigkeit der Rechnungen und des Experiments ist der Abfall der mittleren Spinmomente pro Lochzustand vergleichbar. Wie in Abschnitt 2.2 erläutert, bevorzugen freie wie auch deponierte Chromcluster nichtkollineare Anordnungen der atomaren (Spin-) Momente aufgrund des Wechselspiels zwischen antiferromagnetischer Kopplung und magnetischer Frustration. Für auf einem Eisensubstrat deponierte Chromcluster liegt eine vergleichsweise starke (Austausch-) Kopplung zwischen Chrom und Eisen vor, so dass diese, gerade für kleine Cluster, wo eine geringe Koordination der Chromatome vorliegt, überwiegt. D.h. für deponierte Cluster existiert aufgrund der zusätzlichen Kopplung an das Substrat eine weitere konkurrierende Wechselwirkung, deren relative Stärke im Vergleich zu der Kopplung innerhalb des Clusters die magnetischen Eigenschaften dieser beeinflusst. Aufgrund der für Cr-Fe starken antiferromagnetischen Cluster-Substrat Kopplung, ergeben die Rechnungen von Lounis et al. für den Dimer eine innerhalb des Clusters ferromagnetische Kopplung der lokalen Momente bei gleichzeitiger antiferromagnetischer Kopplung dieser an die Momente der Unterlage. Zugleich wird eine Reduzierung des Betrags der atomaren Momente für die Atome des Dimers gegenüber denen des Monomers gefunden (siehe Tabelle 2.1 auf Seite 27). Diese Reduzierung der magnetischen Momente haben ihre Ursache in der magnetischen Frustration. Diese ist bereits beim Dimer vorhanden, da einerseits die Momente innerhalb des Dimers eine antiferromagnetische Kopplung bevorzugen, gleichzeitig aber beide Atome antiferromagnetisch an die Momente des Eisensubstrats koppeln. Da beides nicht möglich ist und die Kopplung an das Substrat dominiert, sind die Momente innerhalb des Clusters parallel ausgerichtet. Magnetische Frustration ist hierbei die Folge. Die im Experiment beobachtete Reduktion der mittleren Momente kann in den Rechnungen auf eine Reduzierung der atomaren Momente bei kollinea-



rer Kopplung dieser zurück geführt werden und die magnetischen Eigenschaften des Dimers werden von der Cluster-Substrat Wechselwirkung dominiert. Bereits für den auf dem Eisensubstrat deponierten Trimer zeigen die Rechnungen eine nichtkollineare Anordnung der Spinnmomente innerhalb des Clusters, wie in Abschnitt 2.2 erläutert. Dabei ist die Chrom-Chrom Wechselwirkung aufgrund der gegenüber dem Dimer erhöhten Koordination verglichen mit der Chrom-Eisen Wechselwirkung vergrößert. Nichtkollineare Anordnungen der lokalen magnetischen Momente haben reduzierte mittlere Momente, gerade in der Projektion auf eine Achse, in diesem Experiment senkrecht zur Oberfläche, zur Folge. Da des Weiteren, wie die Rechnungen von Lounis et al. [96] zeigen, die atomaren magnetischen Momente gegenüber denen des Dimers weiter reduziert sind, ergeben sich im Vergleich zu dem Dimer verringerte mittlere magnetische Momente für den Trimer. Gerade die Kombination von nichtkollinearen Momenten mit reduzierten atomaren Momenten führt zu der im Experiment gefundenen Reduzierung der Spinnmomente. In den Rechnungen wird mit steigender Clustergröße eine Zunahme der Nichtkollinearität bei gleichzeitiger weiterer Reduktion der atomaren Momente beobachtet, daher kann die mit steigender Clustergröße fortschreitende Verringerung der mittleren magnetischen Momente im Experiment auf diese beiden Ursachen zurückgeführt werden. D.h. die steigende Koordination innerhalb des Clusters bei steigender Clustergröße führt zu einem Erstarren der magnetischen Kopplung innerhalb des Clusters und der Einfluss der Kopplung an das Substrat verringert sich zunehmend. Infolgedessen wird die Nichtkollinearität sowie die Frustration erhöht, wobei letztere zu reduzierten atomaren Momenten führt. Die Ergebnisse von Lounis et al. [96] sind vorläufig und es liegen bisher nur Ergebnisse bis zu einer Größe von fünf Atomen pro Cluster vor. In diesem Größenbereich ist der Abfall der Spinnmomente mit steigender Clustergröße der Rechnungen jedoch vergleichbar mit den Ergebnissen der Messungen, wie der Vergleich der experimentell gefundenen Spinnmomente mit den theoretischen in Abbildung 2.15 auf Seite 27 zeigt. Daher sind die gefundenen Ergebnisse ein Nachweis der nichtkollinearen Anordnungen der atomaren Spinnmomente. Die Rechnungen reproduzieren allerdings nicht die Besonderheit der magnetischen Eigenschaften des  $\text{Cr}_4$  Clusters in den Werten der mittleren magnetischen Spinnmomente pro Lochzustand; dessen Diskussion folgt in einem der nachfolgenden Absätze. Eine mögliche Ursache des in den Rechnungen unterschiedlichen Verhaltens des  $\text{Cr}_4$  Clusters kann in der Nichtberücksichtigung von strukturellen Relaxationseffekten in den vorläufigen Ergebnissen der Rechnungen liegen. Experimente und Rechnungen, siehe Abschnitt 2.2, haben gezeigt, dass die magnetischen Eigenschaften von Chromclustern sehr sensitiv auf die Struktur der Cluster sind. Infolgedessen kann die Nichtberücksichtigung der Relaxationseffekte zu vergleichsweise großen Abweichungen führen.

Anhand des Vergleichs dieser Ergebnisse mit denen der auf dem Nickelsubstrat deponierten Cluster kann man den Einfluss der unterschiedlichen Kopplung auf die Eigenschaften der Cluster sehen. Wie bereits in den Rechnungen von Nonas et al. [116] gefunden (siehe Abschnitt 2.2), ist die Cluster-Substrat Austauschwechselwirkung der auf dem Nickelsubstrat deponierten Cluster kleiner als die der auf dem Eisensubstrat deponierten. Daher dominiert bei den  $\text{Cr}_N/\text{Ni}$  Clustern die Kopplung innerhalb

der Di- und Trimere, hingegen bei den  $\text{Cr}_N/\text{Fe}$  Clustern ist die Substrat Kopplung gerade der sehr kleinen Cluster groß; die Kopplung innerhalb der Cluster steigt mit steigender Clustergröße. Am Beispiel der Dimere ist dieser Unterschied besonders deutlich. Die atomaren Momente der auf Eisen deponierten Dimeratome sind innerhalb des Clusters ferromagnetisch gekoppelt, so dass infolgedessen ein magnetisches Moment vorhanden ist. Hingegen ist der auf Nickel deponierte Dimer innerhalb des Clusters antiferromagnetisch gekoppelt, da hier die antiferromagnetische Kopplung innerhalb des Clusters die Substratkopplung übersteigt. An diesem Beispiel ist die grundlegende Bedeutung der Cluster-Substrat Wechselwirkung für die magnetischen Eigenschaften kleiner deponierter Cluster ersichtlich.

Im Festkörper sind die magnetischen Bahnmomente der ferromagnetischen Übergangsmetalle im Allgemeinen gegenüber den freien Atomen stark reduziert [83]. Im Falle von Chrom ist die Situation hingegen verschieden. Da freie Chromatome eine exakt halb gefüllte d-Schale aufweisen, besitzen diese ein Bahnmoment von  $0\mu_B$  (Hundsche Regeln). In Konsequenz dessen wird für kleine deponierte Chromcluster, bei konstanter Besetzung der d-Zustände, kein Bahnmoment erwartet. Die Werte der Bahnmomente der Chromcluster sind klein und zumindest teilweise an der Nachweisgrenze, wie die Streuung der einzelnen Messungen und Auswertungen in Abbildung 8.4(b) zeigt. Die steigenden Bahnmomente für die größeren Cluster sind mit steigendem Fehler zu versehen, da die Flächen durch die kleiner werdenden Asymmetrien schwieriger zu bestimmen sind. Der Tetramer zeigt hiervon ein abweichendes Verhalten; dieses wird nachfolgend getrennt diskutiert. In Tendenz neigen die Cluster zu einer parallelen Kopplung der Spinmomente an die Bahnmomente, wie der Vergleich der Vorzeichen zeigt, wenngleich die Fehler der Einzelmessungen eine solche Aussage nicht vollständig untermauern. Um von Null verschiedene Bahnmomente für Chrom zu beobachten, ist nach den Hundischen Regeln eine Änderung der Besetzungszahl der d-Zustände notwendig. Im Allgemeinen wird für die 3d-Übergangsmetalle im Festkörper eine Verringerung der Zahl der d-Löcher gegenüber denen der freien Atome gefunden; außer für Chrom. In Chromfestkörper ist die Zahl der d-Löcher gegenüber der der freien Atome erhöht, siehe Abschnitt 2.2. Die Rechnungen von Lounis et al. ergeben die Zahl der d-Löcher, wie in Abbildung 2.16 auf Seite 28 dargestellt. Hierbei ist die Zahl der d-Löcher im Bereich von 5.6 bis 5.8 pro Atom zu finden ( $\text{Cr}_{1-5}$  mit Ausnahme  $\text{Cr}_4$ ; siehe unten), und ist daher gegenüber dem Wert der freien Atome (5 d-Löcher pro Atom) erhöht. Des Weiteren ist in diesen Ergebnissen eine leichte Größenabhängigkeit dieser offensichtlich. Eine erhöhte Zahl der d-Löcher hat ein erhöhtes, antiparallel an das Spinmoment orientiertes, Bahnmoment zur Folge. Experimentell ist die Zahl der d-Löcher nicht aus den XMCD Spektren bestimmbar, daher sind hierfür ausschließlich die Ergebnisse der Rechnungen zu verwenden. Die Experimente von Srivastava et al. [156] bestätigen die Abhängigkeit der Zahl der d-Löcher von der mittleren Koordination der einzelnen Clusteratome, indem diese für dünne Schichten bestimmt wurden. Die von den  $\text{Cr}_4$  Clustern abgesehen kleine Abhängigkeit der Zahl der d-Löcher von der Clustergröße kann in folgendem Bild verstanden werden. Da Chromatome auf einer Fe Oberfläche pseudomorphes fcc Frank von der Merve Wachstum zeigen, ist in erster Näherung die Koordination

zwei-dimensionaler Cluster unabhängig von deren Größe, da die Nächstnachbaratome der Cr Atome ausschließlich Fe Atome sind wie in Abbildung 6.6 auf Seite 104 zu sehen ist. Somit ist zu erwarten, dass die Zahl der d-Elektronen der Chromatome näherungsweise unabhängig von der Clustergröße ist. Der Cr<sub>3</sub> Cluster besitzt ein kleines, parallel gegenüber dem Spinnomente gekoppeltes, Bahnmoment. Dieses Ergebnis wird in den Rechnungen von Lounis et al. [96] nicht wiedergegeben.

Bisher wurde die Besonderheit der magnetischen Eigenschaften des Cr<sub>4</sub> Cluster in der Diskussion außer Acht gelassen. Dessen Spinnomente ist gegenüber denen der Tri- und Pentamere stark erhöht und reiht sich daher nicht in den Abfall der mittleren magnetischen Momente ein. Die Rechnungen von Lounis et al. ergeben keine vergleichbare Erhöhung der mittleren magnetischen Momente pro d-Lochzustand. In der Diskussion der Ergebnisse der freien Chromcluster (Abschnitt 2.2) kommt dem Cr<sub>4</sub> Cluster dennoch eine Sonderrolle zu. In Rechnungen, welche nur kollineare Momente erlauben, weist der Tetramer aufgrund der hohen Dimerbindungsenergie eine Struktur bestehend aus zwei in sich stark aber gegenseitig schwach gebundenen Dimeren auf. In nichtkollinearen Rechnungen verschwindet diese Dimerstruktur der Cluster in sämtlichen Clustern außer dem Cr<sub>4</sub> Cluster. Für auf Eisen deponierte Chromcluster bedeutet eine solche doppelte Dimerstruktur, dass die geometrische Kopplung an die Struktur des Substrats mit der Ausbildung zweier Dimere in Konkurrenz steht. Für den auf Eisen deponierten Dimer konnte gezeigt werden, dass dieser aufgrund der Substrat Kopplung ferromagnetisch innerhalb des Clusters gekoppelt ist. Da bei einer doppelten Dimerstruktur die Kopplung der beiden Dimere schwach ist, ist eine antiferromagnetische Kopplung dieser beiden an die Momente des Substrats zu erwarten. Auf diese Weise wird eine kollineare, innerhalb des Tetraders ferromagnetische, Kopplung der Momente erwartet, welche verglichen mit dem Tri- und Pentamer große mittlere Momente ausbilden. Dennoch sind die Momente des Cr<sub>4</sub> Clusters aufgrund der erhöhten magnetischen Frustration gegenüber denen der Mono- und Dimere verringert.

Desweiteren zeigt der Cr<sub>4</sub> Cluster ein von Null verschiedenes Bahnmoment, welches gegenüber dem Spinnomente antiparallel orientiert ist. Ein von Null verschiedenes Bahnmoment impliziert nach den Hundschen Regeln eine Änderung der Zahl der besetzten Zustände, bzw. Zahl der d-Löcher  $n_h$ . Eine antiparallele Orientierung des Bahnmoments gegenüber dem Spinnomente ist für Chrom die zu erwartende Kopplung, wie Rechnungen an CrO<sub>2</sub> [69] zeigen, was in diesem Fall eine Zunahme der d-Löcher bedeutet<sup>2</sup>. Die Besonderheit der magnetischen Eigenschaften des Cr<sub>4</sub> Clusters findet sich hier auch in den Rechnungen von Lounis et al. [96] wieder. Die Zahl der d-Löcher ist gegenüber den Restlichen (Monomer bis Pentamer) stark erhöht bei  $n_h = 6.2$  und hat eine antiparallele Orientierung des Spinnoments gegenüber dem Bahnmoment zur Folge. Aufgrund dieser Erhöhung spielt der Cr<sub>4</sub> Cluster auch in den Ergebnissen der Rechnungen eine besondere Rolle.

---

<sup>2</sup>Bei den späten 3d-Übergangsmetallen wie beispielsweise Eisen ist das Bahnmoment parallel an das Spinnomente gekoppelt. Hierbei sind die d-Zustände mehr als halb befüllt, daher ist eine antiparallele Kopplung der Bahnmomente an Spinnomente für weniger als halb befüllte 3d-Übergangselemente zu erwarten

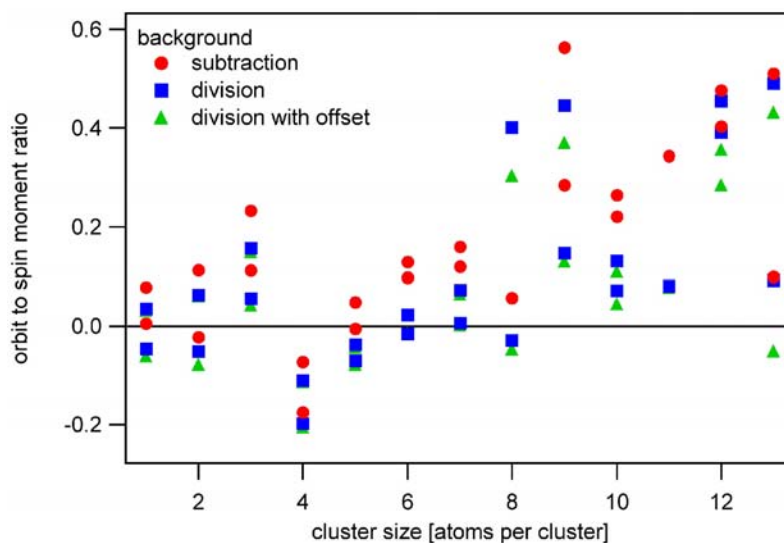


Abbildung 8.6: Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten.

## 8.4 Verhältnis von Bahn- zu Spinmagnetisierung

Die Bestimmung des Verhältnisses von Bahn- zu Spinmomenten besitzt gegenüber der Bestimmung der einzelnen Momente Vorteile. Durch die Quotientenbildung kürzen sich Größen, die in die Bestimmung der Momente eingehen, heraus. Damit ist die Aussagekraft der Werte des Spin-zu-Bahn Verhältnisses größer als die der Einzelnen. Konkret kürzen sich der Einfallswinkel der Photonen, der während der Messungen einer Präparation nicht verändert wurde, und der Polarisationsgrad der Röntgenstrahlung und eine mögliche Energieabhängigkeit des Polarisationsgrads, die für alle Messungen als gleich angenommen wird, heraus. Des Weiteren fällt die Zahl der d-Löcher  $n_h$  bei der Quotientenbildung weg.

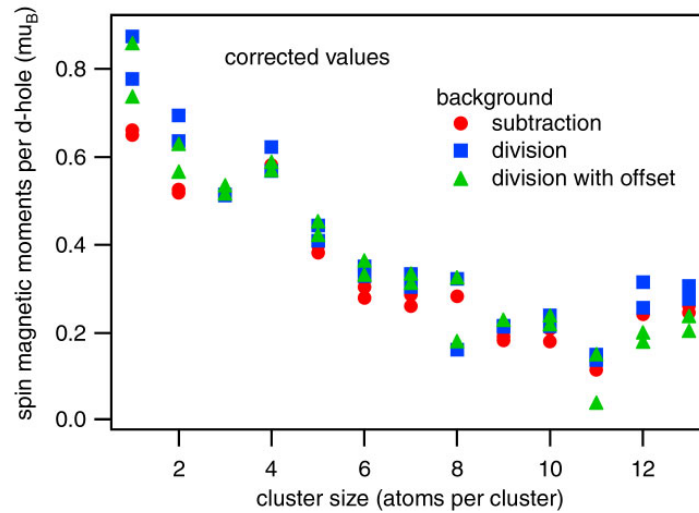
Abbildung 8.6 und Tabelle 8.3 enthalten das Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten gegen die Clustergröße. Die Ergebnisse der verschiedenen Auswertungsschemata sind für jede Präparation eingezeichnet. Der Verlauf ist von der Konstanz der Bahnmomente geprägt. Für kleine Cluster ist das Bahn zu Spin Verhältnis aufgrund der hohen Spinmomente niedriger als für die Größeren. Die Besonderheit der magnetischen Eigenschaften des  $\text{Cr}_4$  Clusters ist auch in dem gezeigten Verhältnis offensichtlich und beinhaltet eine antiparallele Orientierung dieser Momente. Die Streuung der Werte steigt für die größeren Cluster stark an. Sie hat ihre Ursache in den kleinen Asymmetrien der Spektren für größere Cluster.

## 8.5 Kalibration der Spinmomente

Wie bereits zuvor erwähnt, weisen die mit der Summenregel bestimmten Spinmomente des Chroms eine systematische Abweichung von den tatsächlichen Spinmomenten auf. Daher wurde bereits in Abschnitt 3.2 ein Korrekturfaktor aus dem Vergleich der Ergebnisse von Rechnungen mit Messungen an dünnen Schichten sowie aus Mes-

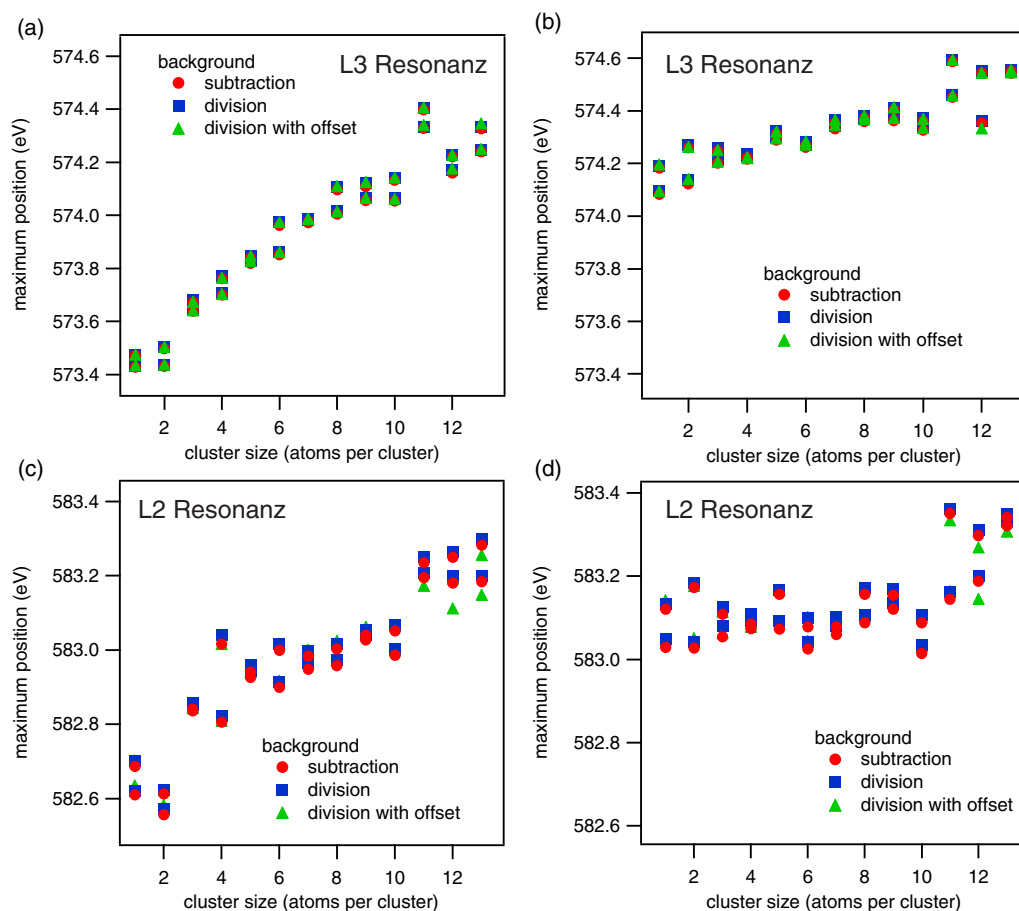
Clustergröße	1	1	2	2	3	3	4	4	5
Verhältnis Bahn/Spin	-0.05	0.04	0.06	-0.05	0.06	0.16	-0.20	-0.11	-0.07
Clustergröße	5	6	6	7	7	8	8	9	9
Verhältnis Bahn/Spin	-0.04	-0.02	0.02	0.01	0.07	-0.03	0.40	0.45	0.45
Clustergröße	10	10	11	11	12	12	13	13	
Verhältnis Bahn/Spin	0.13	0.07	0.08	1.04	0.46	0.39	0.49	0.09	

**Tabelle 8.3:** Verhältnis der Bahnmomente durch Spinmomente. Ausschließlich Werte nach Hintergrunddivision sind tabelliert.



**Abbildung 8.7:** Korrigierte Werte der Spinmomente der Chromcluster. Der Korrekturfaktor, der in Abschnitt 3.2 erläutert wurde, ist verwendet worden.

sungen an freien Chromatomen bestimmt. Man findet hierbei für beide Korrekturen denselben Faktor von  $m_s^{real} = m_s \cdot 2.1$ . In diesem Faktor werden die Einflüsse von Korrelationseffekten sowie der Überlapp der  $2p_{3/2,1/2}$  Maxima und der damit verbundene Fehler korrigiert. Für diesen Korrekturfaktor ist keine Größenabhängigkeit zu erwarten, da sich aus der Bestimmung von dünnen Schichten als auch aus der Bestimmung von freien Atomen derselbe Wert ergibt. Aufgrund dieser Größenunabhängigkeit des Korrekturfaktors ist keine Änderung im größenabhängigen Verlauf der Spinmomente vorhanden und der Verlauf dieser bleibt daher qualitativ erhalten. Abbildung 8.7 zeigt die Spinmomente nach Multiplikation mit dem Korrekturfaktor gegen die Clustergröße gezeichnet. Das resultierende Spinmoment für den Monomer ist bei etwa  $0.8\mu_B$  pro d-Loch zu finden. Dieser Wert ist gegenüber dem Spinmoment von Chromfestkörper deutlich erhöht (Chromfestkörper  $0.6\mu_B$  pro Atom). Diese Erhöhung hat seine Ursache in der Hybridisierung der Chrom 3d-Orbitale mit denen des Eisensub-



**Abbildung 8.8:** Energiepositionen der Maxima der XMCD Spektren der  $2p_{3/2}$  Resonanz gemessen mit (a) negativem (b) positivem Undulatorshift sowie der  $2p_{1/2}$  Resonanz gemessen mit (c) negativem (d) positivem Undulatorshift.

strats, wie die Rechnungen von Nonas et al. zeigen (siehe Abschnitt 2.2). Da der qualitative Verlauf der korrigierten Spinnomente mit der Clustergröße keine Änderung gegenüber dem Unkorrigierten zeigt, ist natürlich die Diskussion des Verlaufs dieselbe. Die Rechnungen von Lounis et al. ergeben ein magnetisches Moment von  $0.58\mu_B$  pro d-Lochzustand. Der experimentell gefundene Wert ist gegenüber diesem erhöht und der Unterschied ist größer als der Fehler in diesen Messungen.

## 8.6 Maximapositionen

Die Auswertung der Summenspektren in Kapitel 6 hat gezeigt, dass man mit Hilfe der energetischen Positionen der XA Spektren interessante Informationen über die elektronische Struktur der Cluster gewinnen kann. Die Maximumspositionen der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Maxima wurden für die Spektren beider Helizitäten durch Bilden der ersten und zweiten Ableitung und anschließendem Glätten bestimmt. In Abbildung 8.8 sind die Maximapositionen der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Resonanzen gemessen mit po-

sitivem und negativem Undulatorshift gezeigt. Die Maximapositionen schieben für beide Helizitäten zu höheren Anregungsenergien mit steigender Clustergröße, vergleichbar mit den Ergebnissen der Summenspektren. Allerdings zeigt sich ein großer Unterschied zwischen den Spektren der beiden Photonenhelizitäten, wie der Vergleich der Abbildungen 8.8(a) und (c) mit 8.8(b) und (d) zeigt. Die Maximapositionen in den Spektren gemessen mit negativem Undulatorshift zeigen eine in etwa doppelt so starke Änderung der Maximapositionen mit der Größe der zugehörigen Cluster wie die mit positivem Shift gemessenen. Für die großen Cluster (bis  $\sim 13$  Atome pro Cluster) nähern sich die Maximapositionen der jeweiligen Helizitäten eines Maximums an. Diese Polarisationsabhängigkeit der Maximapositionen ist auch in der Differenz der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Maximapositionen zu finden und reflektiert daher die Unterschiede für die mit unterschiedlicher Photonenhelizität gemessenen Spektren.

Für die Anregung der  $2p_{3/2}$  Absorption bedeutet die Anregung mit positivem Undulatorshift eine Anregung in Minoritätszustände, die Anregung mit negativem Undulatorshift eine Anregung in Majoritätszustände, wie der Vergleich mit den Spektren in Abbildung 8.1(b) zeigt. Die Spin-Bahn Kopplung des Rumpfungszustands ( $\ell+s$  bzw.  $\ell-s$ ) führt zu einer unterschiedlichen Orientierung der Spinmomente für die Anregung der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Maxima, d.h. bei Anregung einer Helizität wird bei der  $2p_{3/2}$  Resonanz in Minoritätszustände, bei der  $2p_{1/2}$  Resonanz in Majoritätszustände angeregt und vice versa. Würde die von der Polarisation der einfallenden Photonen abhängige Änderung der Maximapositionen seine Ursache in einer Änderung der Majoritäts- bzw. Minoritätszustände haben, so müsste die Änderung der Orientierung der Spins zur Folge haben, dass sich entweder die Positionen der  $2p_{3/2}$  oder  $2p_{1/2}$  Maxima stärker ändern, nicht aber beide in einem Spektrum einer Helizität. Da aber jeweils beide Maximapositionen der Spektren einer Helizität schieben, kann die beobachtete Änderung der Maximapositionen nicht eine Änderung der Majoritäts- bzw. Minoritätszustände zugrunde liegen. Dieses Verhalten wird in den Summenregeln zur Bestimmung der Spinmomente wieder gespiegelt. Die Flächen der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Maxima gehen mit entgegengesetztem Vorzeichen ein.

In einem Einelektronenmodell gilt für das Bahnmoment der angeregten Elektronen aufgrund der Dipolauswahlregeln entweder  $\Delta m_l = +1$  oder  $\Delta m_l = -1$ , abhängig von der Helizität der einfallenden Photonen. D.h. in Abhängigkeit der Helizität wird in Orbitale mit bestimmtem Bahnmoment  $m_l$  angeregt. In den Summenregeln zur Bestimmung der Bahnmomente gehen die Flächen der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Resonanzen, im Unterschied zu der Summenregel zur Bestimmung der Spinmomente, mit gleichem Vorzeichen ein. Hieraus lässt sich folgern, dass die starke Änderung der Maximapositionen für die Spektren gemessen mit negativem Undulatorshift auf einen Effekt zurückzuführen ist, der eng mit den Bahnmomenten verknüpft ist. Diese Folgerung ist nur unter der Annahme, dass bei den  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Resonanzen in vergleichbare Bahnmomente angeregt wird, möglich. Für eine genaue Überprüfung dieser Annahme sind detaillierte Rechnungen der „Bandstruktur“<sup>3</sup> und des Anregungsprozesses

<sup>3</sup>An dieser Stelle liegt aufgrund der Größe der Cluster sicherlich keine Bandstruktur im üblichen Sinn vor, sondern molekül-ähnliche Orbitale, die mit den äußeren Substratorbitalen hybridisiert sind.

notwendig, unter der besonderen Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten.



## Kapitel 9

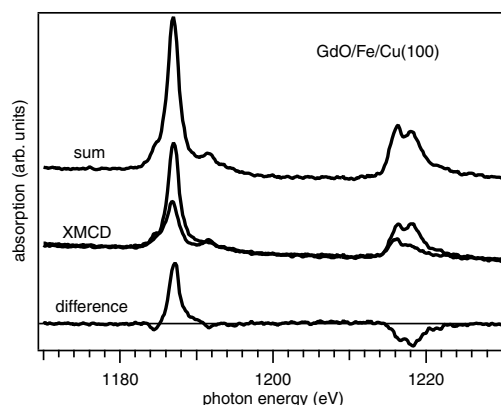
# Magnetische Eigenschaften von $Gd_N$ - lokalisierte Momente

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der XMCD Messungen an den  $3d \rightarrow 4f$  sowie  $4d \rightarrow 4f$  Absorptionsresonanzen präsentiert und diskutiert. Die Proben wurden wie in Kapitel 4.5 erläutert präpariert. Die Auswertung der einzelnen Spektren wird in Anhang A.6 im Detail erläutert und die nachfolgenden Betrachtungen bauen auf diesen Ergebnissen auf.

### 9.1 $3d \rightarrow 4f$ Anregung

Die  $3d \rightarrow 4f$  Spektren wurden in einer Messzeit an Strahlrohr UE56/1 PGM bei BES-SY II gemessen und in einer weiteren an UE52 SGM reproduziert. Aufgrund des deutlich höheren Photonennflusses an letztgenanntem werden in den nachfolgenden Graphen ausschließlich die Ergebnisse dieser Messungen gezeigt, da sie ein deutlich höheres Signal-zu-Rausch Verhältnis aufweisen. Die Spektren der früheren Messungen enthalten dieselben Resultate, wenngleich diese aufgrund des schlechteren Signal-zu-Rausch Verhältnisses weniger aussagekräftig sind.

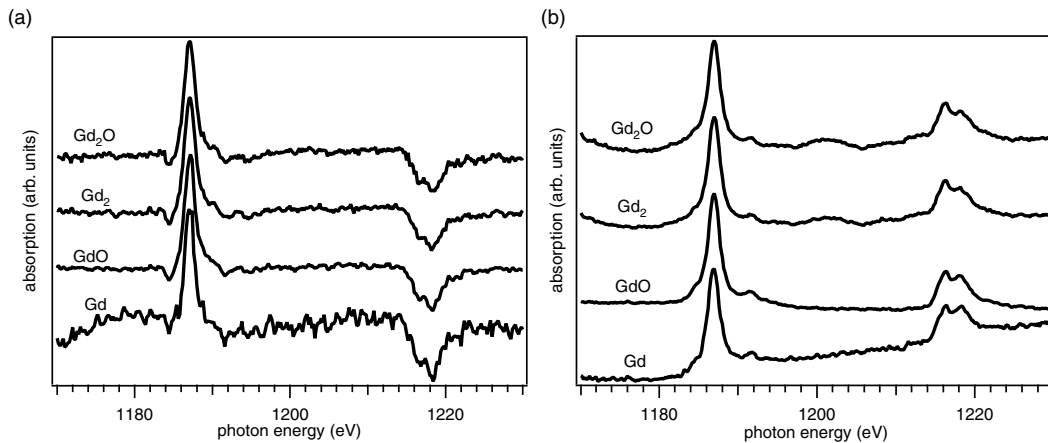
Abbildung 9.1 zeigt Röntgenabsorptionsspektren der  $3d \rightarrow 4d$  Resonanzen des auf der magnetischen Eisenoberfläche deponierten  $GdO$ . Die zugehörigen Differenz- und Summenspektren sind der Abbildung hinzugefügt. In den Spektren sieht man die beiden Beiträge der spin-bahn-aufgespaltenen  $3d$ -Rumpfniveauszustände, die  $M_5$  und  $M_4$  Resonanzen. Folgt man den Dipolauswahlregeln, so werden die  $3d$ -Elektronen hauptsächlich in unbesetzte  $4f$  Zustände angeregt, da das Radialmatrixelement der  $3d \rightarrow 6p$  Anregung klein gegenüber dem der  $3d \rightarrow 4f$  Anregung ist. In den vorgestellten Spektren werden daher die Eigenschaften der unbesetzten  $4f$ -Zustände spektroskopisch untersucht. Abbildung 9.2 (a) zeigt die Differenzspektren der untersuchten  $Gd$ ,  $GdO$ ,  $Gd_2$  und  $Gd_2O$  Proben. Man sieht zunächst, dass die Flächen der  $M_5$  und  $M_4$  Maxima der unterschiedlichen Proben jeweils dieselben Vorzeichen besitzen. Diese Beobachtung hat seine Ursache in der Kopplung der  $4f$  Momente des Gadoliniums an die des Eisensubstrats. Offensichtlich sind die Momente der verschiedenen Proben jeweils in dieselbe Richtung, in Relation zu denen des Substrats, orientiert.



**Abbildung 9.1:** XMCD-Spektren von GdO. Die zugehörigen Differenz- und Summenspektren wurden hinzugefügt. Details der Auswertung sind in Anhang A erläutert.

Die gemessenen magnetischen Eigenschaften der zugehörigen Fe/Cu(100) Schichten sind bereits in Abschnitt 5.4.1 präsentiert und erläutert und die Differenzspektren zeigen ausgeprägte Strukturen. Durch den direkten Kontakt der deponierten Gadoliniumcluster mit dem magnetischen Eisensubstrat sind deren Momente über die Austauschwechselwirkung an die des Substrats gekoppelt. Daher wird eine magnetische Ordnung der Momente des Gadoliniums erwartet. Der Vergleich der Vorzeichen der  $M_5$  ( $M_4$ ) Asymmetrie mit der  $2p_{3/2}$  ( $2p_{1/2}$ ) Asymmetrie der Eisenschichten zeigt einen Vorzeichenwechsel. Dieses Verhalten ist äquivalent mit einer antiferromagnetischen Kopplung der Gadoliniummomente an die des Eisens. Diese antiferromagnetische Kopplung bezieht sich auf die Kopplung der 4f Gadoliniummomente an die 3d-Momente der Eisenschicht, da die Photonenenergie in den Bereich der  $M_{5,4}$  Resonanzen des  $3d \rightarrow 4f$  Übergangs gelegt wurde. Die antiferromagnetische Kopplung zwischen Gadolinium 4f und Eisen 3d Momenten ist in der Literatur gut dokumentiert und kann im Rahmen der Theorie von Brooks und Johansson verstanden werden (siehe Abschnitt 2.3).

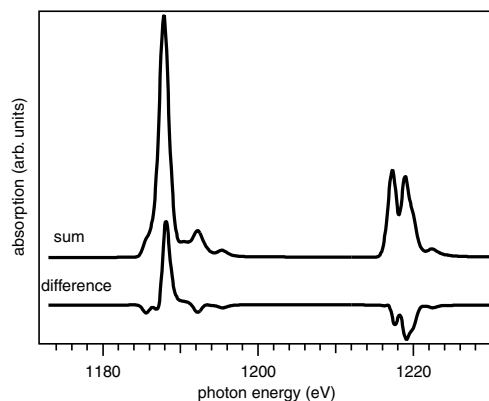
Summenspektren dieser Cluster werden durch Addition der mit links- und rechtszirkular polarisierten Photonen gemessenen Spektren erzeugt. Diese Spektren sind äquivalent zu mit linearer Polarisation der einfallenden Photonen gemessenen, mit einem E-Vektor parallel zur Substratoberfläche. Die Summenspektren der präparierten Cluster sind in Abbildung 9.2 (b) abgebildet. Der Vergleich der Summenspektren untereinander ergibt qualitativ keinen Unterschied in der Form und Struktur der Spektren. Allerdings ist dieser Vergleich schwierig, da im Energiebereich der  $M_{5,4}$  Resonanzen ein EXAFS Maximum des Fe/Cu(100) Substrats liegt, das sich nicht vollständig mit den in Anhang A erläuterten Methoden korrigieren lässt. In Kombination mit dem in diesem Energiebereich kleinen Fluss des Strahlrohrs und der niedrigen Bedeckung der Oberfläche mit Clustern ( $\sim 4\%$ ) ist aufgrund der Schwierigkeiten in der Normierung und Hintergrundkorrektur, wie in Abbildung 9.2(b) zu sehen ist, die Vergleichbarkeit der verschiedenen Cluster schlecht. Im Rahmen dieser Einschränkung zeigen die Spektren jedoch keine Unterschiede zwischen den Monome-



**Abbildung 9.2:** (a) Differenz- und (b) Summenspektren der Gd, GdO, Gd<sub>2</sub> und Gd<sub>2</sub>O. Um die Vergleichbarkeit der Proben untereinander zu erhöhen werden die Höhen der M<sub>5</sub> Maxima der Differenz- und Summenspektren jeweils auf eins normiert.

ren und Dimeren als auch deren Monoxide. Der Vergleich der Summenspektren der Cluster mit XA Spektren eines Gadoliniumfestkörpers (Thole et al. [171]) zeigt eine vergleichbare Form und Struktur dieser. Im Allgemeinen besteht der Unterschied der elektronischen Struktur von freien Atomen, kleinen deponierten Clustern und dem Festkörper in der zunehmenden Delokalisierung der  $(5d6s)^3$  Valenzelektronen für festkörperähnliche Systeme. Diese Valenzzustände zeigen eine starke Abhängigkeit von einer Änderung der Umgebung wie Größe oder Oxidationszustand, welche insbesondere deren Delokalisierung betrifft. Hingegen werden die 4f Elektronen aufgrund ihrer starken Lokalisierung und dem damit einhergehenden geringen Überlapp mit benachbarten 4f Orbitalen keine Änderung ihrer elektronischen Eigenschaften zeigen. Die große Ähnlichkeit der 3d→4f Absorptionsspektren der Cluster mit dem des Festkörpers zeigt, dass der Einfluss der ansteigenden Delokalisierung, und damit die Reduzierung der Zahl der Valenzelektronen am Ort des Atoms, die Struktur der 4f Orbitale nicht beeinflusst. Dieser Befund wird durch den Vergleich von Gadolinium- mit Europium XA Spektren gestützt. Der elektronische Grundzustand von freien Europiumatomen ist  $[\text{Xe}]4f^76s^2$  und der einzige Unterschied in der elektronischen Struktur freier Gadolinium- und Europiumatome ist die Abwesenheit des 5d Elektrons bei Europium. Daher stellt Europium einen Extremfall der Delokalisierung der d-Valenzelektronen dar: deren Besetzungszahl am Ort des Atoms ist gleich Null. Qualitativ ist in diesen Spektren kein Unterschied zwischen Gd und Eu ersichtlich, was den verschwindenden Einfluss einer Änderung der  $(5d6s)^3$  Valenzelektronen auf das 3d→4f Spektrum Gadoliniums dokumentiert. Die Gleichheit im Rahmen des vorliegenden Untergrunds in den Spektren sowie deren Signal-zu-Rausch Verhältnis der Summenspektren der Cluster reflektiert daher die starke Lokalisierung der Gadolinium 4f Orbitale, und weder die Größe der Cluster noch deren Oxidationszustand hat einen Einfluss auf die elektronische Struktur der 4f Orbitale.

Differenzspektren der erzeugten Clusterproben sind in Figur 9.2 (a) zu sehen. Aus der Summenregel zur Bestimmung der magnetischen Spinnmomente aus XMCD Spek-



**Abbildung 9.3:** Ergebnisse der Hartree-Fock Rechnungen der freien  $Gd^{3+}$  Atome. Differenz- und Summenspektren sind gezeigt.

tren, siehe Abschnitt 3.2, folgt, dass eine vorhandene Spinmagnetisierung eine Änderung des  $M_5/M_4$  Flächenverhältnisses in den Differenzspektren zur Folge hat. Dieses wird in dem Vergleich der Differenzspektren der Cluster untereinander im Rahmen der (eingeschränkten) Messgenauigkeit allerdings nicht beobachtet. Der sorgfältige qualitative und quantitative Vergleich der Asymmetrie zeigt keinen Unterschied in den Maxima der  $M_5$  und  $M_4$  Strukturen im Differenzspektrum der verschiedenen Cluster. Die Cluster-Substrat Wechselwirkung spielt eine große Rolle im Verständnis dieser Gleichheit der magnetischen Eigenschaften. Die 4f Zustände sind, wie erwartet, stark am Atom lokalisiert, was bereits bei der Analyse der Summenspektren bestätigt wurde. Eine Änderung der Eigenschaften dieser ist daher bei einer Änderung der Umgebung (Größe, Oxidation) nicht zu erwarten. Gleiches gilt für die Austauschwechselwirkung. Aufgrund ihrer starken Lokalisierung koppeln die 4f-Zustände nicht direkt mit Zuständen benachbarter Atome, sondern die Austauschkopplung wird über die delokalisierten, und daher mit der Umgebung wechselwirkenden,  $(5d6s)^3$  Valenzelektronen des Gadoliniums transportiert. Diese unterliegen dem Einfluss der Clustergröße und den Oxidationszustand (siehe auch Kapitel 6). Allerdings hat eine Änderung in den Valenzzuständen keinen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der 4f Zustände. Aus der Gleichheit der Differenzspektren resultieren vergleichbare elektronische und damit auch magnetische Eigenschaften der 4f-Elektronen in den untersuchten Clustern. Der Einfluss einer Änderung der Valenzzustände hat hingegen im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Einfluss auf magnetischen Eigenschaften der 4f-Zustände. Dennoch sind die Valenzzustände für die Kopplung und insbesondere die Ausrichtung der f-Momente über die indirekte RKKY-Kopplung an die Momente des Eisensubstrats essentiell.

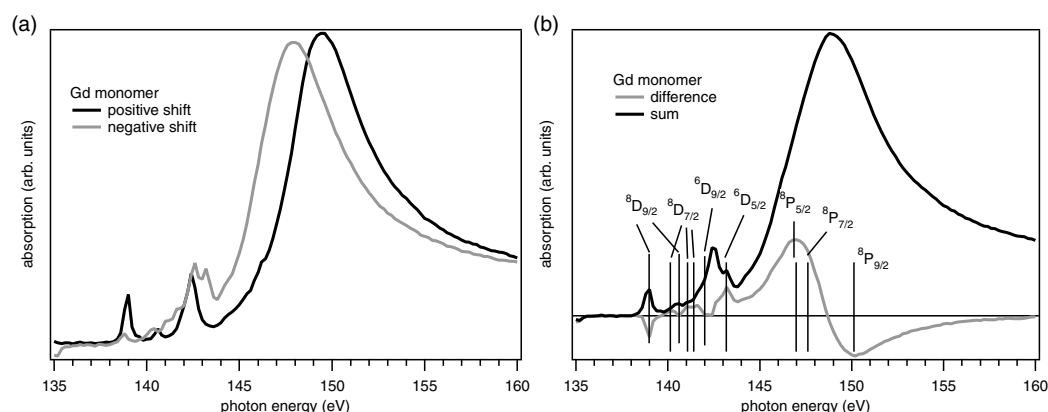
In Kapitel 2.3 wurden Änderungen der mittleren magnetischen Momente pro Atom für freie Gadoliniumcluster berichtet. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu der in der vorliegenden Arbeit gefundenen Konstanz der magnetischen Momente bei Änderung der Clustergröße oder Oxidationszustand. Bei freien Gadoliniumclustern sind die magnetischen Momente der 4f Elektronen über die RKKY-Kopplung an Benachbarte gekoppelt. Aufgrund der Wechselwirkung innerhalb des freien Clu-

sters wird eine nichtkollineare Kopplung der atomaren Momente favorisiert. Nichtkollineare Momente führen zu einer Reduzierung der Gesamtmomente, gerade auch bei unveränderten atomaren Momenten der Einzelatome im Cluster. Im Unterschied zu denen der freien Cluster sind die Orientierungen der Magnetisierung der kleinen deponierten Cluster über die RKKY-Wechselwirkung an die des Substrats gekoppelt. Hierbei sind die Momente antiferromagnetisch an die der Unterlage gekoppelt und verkippte Spinstrukturen wie bei den freien Clustern sind aufgrund der Cluster-Substrat Wechselwirkung der kleinen deponierten Gadoliniumcluster nicht vorhanden. Daher wird keine Größenabhängigkeit der magnetischen Momente der deponierten Cluster beobachtet.

Dieser Befund wird von den Ergebnissen von Gadolinium-Übergangsmetall Legierungen [64, 104, 136] sowie einer Untersuchung von EuSe Nanoinseln [152] bestätigt. Diese Messungen der 3d→4f Resonanzen ergeben mit den Clusterspektren vergleichbare Strukturen in den Differenzspektren, und die Unabhängigkeit des Magnetismus der 4f-Elektronen von der Umgebung der Atome wird bestätigt.

Da diese Messungen am Rande des Machbaren sind, ist es schwierig die Summenregeln zur Bestimmung der Spin- und Bahnmomente auf die gemessenen Spektren anzuwenden. Die vergleichsweise geringe Dichte an Clustern ( $\sim 0.04\text{ML}$ ) sowie der niedrige Photonenfluss in diesem Energiebereich führen zu einem kleinen Signal-zu-Rausch Verhältnis. Zusätzlich ist in dem unterliegenden Cu(100) Substrat ein EXAFS Maximum gerade zwischen den beiden  $M_5$  und  $M_4$  Maxima zu finden. Daher ist die Hintergrundbehandlung der Spektren unterschiedlicher Photonenhelizitäten schwierig und der nicht konstante Hintergrund lässt sich nur unvollständig korrigieren. Gerade deswegen ist es nicht möglich, eine vernünftige Stufenfunktion (siehe Anhang A) zu erzeugen und von den Summenspektren zu subtrahieren. Aus diesem Grunde wurde, für die Anwendung der Summenregeln benötigte Flächenintegration, für jedes der beiden Maxima eine Gerade vom Anfangs- bis zum Endpunkt der Integration gelegt und subtrahiert. Darüberhinaus wurde ausschließlich von den vier Spektren höchster Qualität, siehe Abbildung 9.2, die Spinmomente bestimmt. Die mittleren Spinmomente dieser vier Präparationen sind bei  $2\mu_B \pm 0.7\mu_B$  pro f-Loch zu finden. Dafür, dass in den Differenzspektren kein Unterschied in für die verschiedenen Cluster beobachtet wurde ist die Standardabweichung von  $\pm 0.7\mu_B$  ist sehr groß und reflektiert die Schwierigkeiten in der Bestimmung der Momente. Der statistische Fehler ist mit etwa 50% anzusetzen, zuzüglich des Fehlers der nicht berücksichtigten Stufenfunktion. Dieselben Schwierigkeiten ergeben sich bei der Bestimmung der Bahnmomente. Daher ist die sinnvolle Anwendung und Interpretation der Ergebnisse der Summenregeln schwierig bis unmöglich und die gefundenen Werte der Spinmomente weisen einen unphysikalischen Wert von  $2\mu_B$  pro f-Loch auf.

Um die gemessenen Spektren mit Rechnungen vergleichen zu können, wurden relativistische Hartree-Fock Rechnungen (Cowan's Code), unter Berücksichtigung der „extended Fano theory“ von freien Gadoliniumatomen von M. Martins angefertigt. Abbildung 9.3 zeigt die resultierenden Differenz- und Summenspektren freier  $\text{Gd}^{3+}$  Atome. Die  $(5d6s)^3$  Valenzelektronen wurden in diesen Rechnungen nicht berücksichtigt. Die sich ergebenden Spektren zeigen eine hohe Ähnlichkeit mit denen der Clu-



**Abbildung 9.4:** (a)  $4d \rightarrow 4f$  Röntgenabsorptionsspektren gemessen mit zirkular polarisierten Photonen (XMCD) von Gadolinium Monomeren. (b) Zugehörige Differenz- und Summenspektren. Die Zuordnung der Multipletts ist von Starke et al. [157] entnommen.

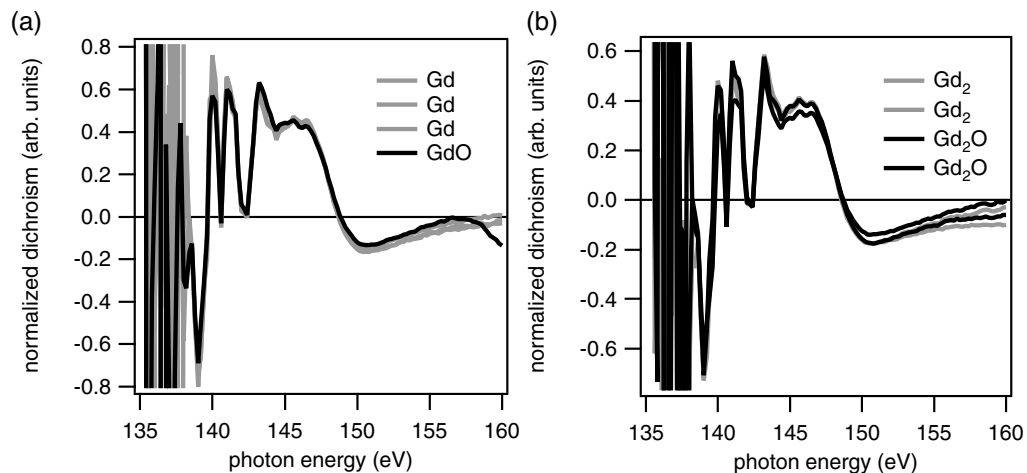
ster. Sämtliche Strukturen der Clusterspektren werden von den Rechnungen wiedergegeben. Da in den Rechnungen die  $(5d6s)^3$  Valenzzustände vernachlässigt wurden, zeigt sich erneut der im Prinzip verschwindende Einfluss der äußeren Valenzorbitale auf die elektronische und magnetische Struktur der  $4f$  Zustände, und bestätigt die gefundene Gleichheit der Spektren der unterschiedlichen Cluster.

Durch Anpassen der Spektren aus den Rechnungen (siehe Abbildung 9.3) an die Clusterspektren könnte man prinzipiell die Summenregeln auf die angepassten Spektren anwenden, und daraus die Werte der Spin- und Bahnmomente bestimmen. Dies ist allerdings für die vorliegenden Ergebnisse der Rechnungen nicht sinnvoll, da die Anwendung der Spinsummenregel auf diese Rechnungen von freien Atomen für das Spinnmoment ein Wert von  $1.48\mu_B$  pro  $f$ -Loch, und nicht wie erwartet von  $1\mu_B$  pro  $f$ -Loch, ergibt.

## 9.2 $4d \rightarrow 4f$ Anregung

Abbildung 9.4(a) zeigt XMCD Spektren des  $4d \rightarrow 4f$  Übergangs eines Gadoliniummonomers. Die Auswertung dieser Spektren ist in Anhang A im Detail erläutert. In den Absorptionsspektren sind die für Gadolinium typischen Profile der Maxima zu sehen, d.h. ein breites Maximum, welches von Multipletts an der niederenergetischen Seite ergänzt wird. Aufgrund des hohen Wirkungsquerschnitts der  $4d \rightarrow 4f$  Anregung sowie dem vergleichsweise hohe Photonenfluss ist das Signal-zu-Rausch Verhältnis gegenüber dem der  $3d \rightarrow 4f$  Anregung stark verbessert.

Die Form des breiten Maximums ergibt sich aus der Überlagerung zweier Anregungsprozesse. Hierbei interferiert die direkte Anregung  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}\epsilon l$  mit der indirekten Anregung  $4f^n \rightarrow 4d^9 4f^{n+1} \xrightarrow{sCK} 4f^{n-1}\epsilon l$ , wobei der Zwischenzustand  $4d^9 4f^{n+1}$  über einen super Coster-Kronig Augerzerfall zerfällt, quantenmechanisch. Beide Prozesse führen zu demselben Endzustand  $4f^{n-1}\epsilon l$ . Das Profil der Resonanz



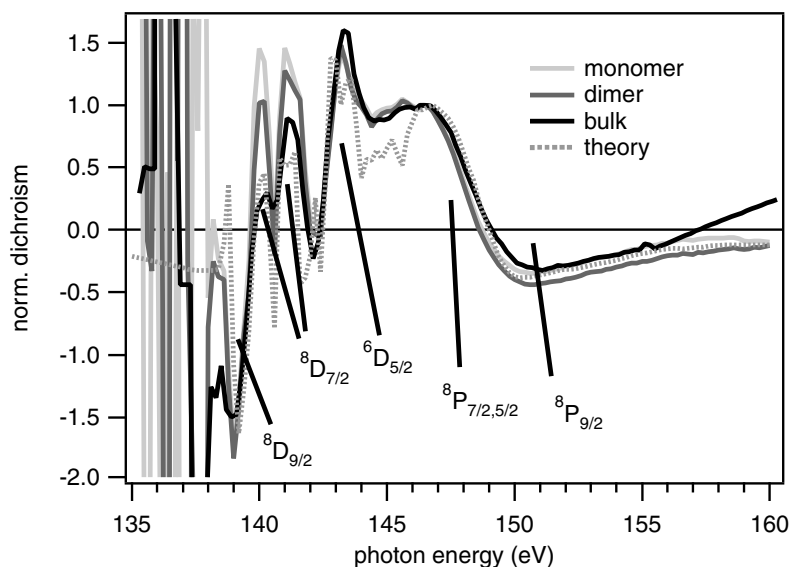
**Abbildung 9.5:** Normierter Dichroismus von (a) Gadolinium Monomeren und den Monoxiden (b) Gadolinium Dimer und den Monoxiden

wird daher durch sogenannte Fano-Profile [44] beschrieben.

Es wurden XMCD Spektren der auf dem magnetischen Eisensubstrat deponierten Gadolinium Monomere, Dimere sowie deren Monoxide gemessen. Die Details der Probenpräparation sind in Abschnitt 4.5 erläutert. Qualitativ weisen die XMCD Spektren der verschiedenen Cluster große Ähnlichkeit auf und eine Änderung der Form der Spektren ist nicht von der Größe oder dem Oxidationszustand abhängig. D.h. Absorptionsspektren werden qualitativ wie in Abbildung 9.4(a) gezeigt gefunden. XMCD Spektren dünner Gadoliniumfilme von Starke et al. [157] zeigen hierbei qualitativ dieselbe Struktur wie die der Cluster.

Um mögliche Unterschiede der XMCD Spektren zu extrahieren werden Differenzspektren aus den mit beiden Helizitäten gemessenen Spektren durch Subtraktion erzeugt. Abbildung 9.4(b) zeigt am Beispiel des Monomers aus Abbildung 9.4(a) die zugehörigen Differenz- sowie auch Summenspektren. Wie bereits in der Diskussion der 3d→4f Spektren erläutert, werden die magnetischen Momente der f-Elektronen über die indirekte RKKY Austauschwechselwirkung ausgerichtet, wobei die Kopplung zwischen den Fe 3d und Gd 4f Elektronen von den  $(5d6s)^3$  Valenzelektronen transportiert wird. Im Differenzspektrum sind Beiträge der breiten Resonanz sowie der Multiplettstruktur zu finden. Die Zuordnung der Maxima in Abbildung 9.4(b) wurde [157] entnommen. Wie von Starke et al. berichtet [157], tragen die Zustände mit Gesamtdrehimpuls  $J=9/2$  mit negativem Vorzeichen zum Dichroismus und die Zustände mit  $J=7/2,5/2$  mit positivem Vorzeichen bei. Der Vergleich der Differenzspektren der Cluster mit denen dünner Filme [157] zeigt, dass die Struktur in den Differenzspektren mit der der Cluster qualitativ vergleichbar ist und daher auch vergleichbare magnetische Eigenschaften der f-Elektronen vorliegen.

Um eventuelle Unterschiede in den Differenzspektren zu verdeutlichen, wird der normierte Dichroismus der Clusterspektren gebildet. Der normierte Dichroismus wird durch Division der Differenzspektren durch die zugehörigen Summenspektren erzeugt. Im Unterschied zu den bisher erläuterten Ergebnissen wird nicht über die



**Abbildung 9.6:** Mittelwerte der Spektren des normierten Dichroismus des Monomers und Dimers. Festkörper und Theoriespektren von Starke et al. [157] sind beigefügt. Zur Visualisierung der relativen Änderungen der Intensitäten, wurden alle Spektren bei einer willkürlich gewählten Photonenenergie von 146.6eV auf eins normiert.

Resonanzen integriert. Dieser ist eine Größe, welche experimentell mit hoher Genauigkeit bestimmt werden kann, da viele Faktoren welche das Absorptionssignal beeinflussen, wie beispielsweise eine ungenügende Hintergrundkorrektur oder Nicht-linearitäten sich im normierten Dichroismus sich heraus kürzen. Abbildung 9.5(a) zeigt die Spektren des normierten Dichroismus der Gd und GdO Präparationen, Abbildung 9.5(b) die der  $Gd_2$  und  $Gd_2O$  Präparationen. Da zu Beginn der Spektren eine Division durch Null vorliegt, zeigen diese große Ausschläge im normierten Dichroismus, welche keinerlei Physik beinhalten. Der interessante Teil dieser Abbildungen beginnt daher ab einer Photonenenergie von etwa 138eV. Innerhalb der in diesen Spektren vorhandenen Statistik ist kein Unterschied zwischen den Monomeren (Dimeren) und deren Monoxiden vorhanden. Die große Ähnlichkeit der magnetischen Eigenschaften zwischen Gadoliniumclustern und deren Oxiden wird von den Ergebnissen von freien Clustern von Gerion et al. [56] bestätigt. Daher werden aus den Spektren einer Clustergröße, d.h. Gd und GdO sowie  $Gd_2$  und  $Gd_2O$ , Mittelwertspektren des normierten Dichroismus gebildet, welche durch Mittelung der einzelnen Präparationen erzeugt werden. Für den Vergleich dieser Spektren mit denen dünner Filme und den Rechnungen freier Atome werden die Spektren des normierten Dichroismus aus den Spektren von Starke et al. [157] erzeugt. Abbildung 9.6 zeigt die Mittelwerte der Monomer- und Dimerspektren, sowie den normierten Dichroismus die dünnen Schichten und der Rechnungen der freien Atome, beide von Starke et al. [157]. Die in dieser Abbildung gezeigten Spektren wurden bei einer Anregungsenergie von 146.6eV auf eins normiert, um relative Änderungen in den Spektren hervorzuheben und dadurch Einflüsse der Magnetisierung des Eisensubstrats zu korrigieren.

Der Vergleich der Monomere, Dimere, dünnen Filme und der Rechnungen zeigt



eine große Ähnlichkeit in der Struktur des normierten Dichroismus, d.h. die Maxima der Clusterspektren sind in denen der Schichten und Rechnungen reproduziert. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da in unbesetzte 4f Zustände angeregt wird, und diese wie zuvor bereits diskutiert aufgrund ihrer starken Lokalisierung keinen signifikanten Einfluss ihrer Umgebung auf diese zulassen. Dennoch sind in den Spektren des normierten Dichroismus Unterschiede in der Höhe der Maxima der Multiplettstruktur vorhanden. Die größte Abweichung vom Verhalten der dünnen Filme ist für Multipletts mit Gesamtdrehimpuls  $J=7/2$  ( ${}^8D_{7/2}$ ), d.h. für Übergänge mit  $\Delta J = 0$  (Grundzustand  ${}^8S_{7/2}$ ), zu finden. Die Abweichung von den Eigenschaften der festkörperähnlichen dünnen Schichten ist für die Monomere am größten und daher wird ein Übergang von den Eigenschaften der deponierten Atome hin zu denen dünner Filme beobachtet. Die Rechnungen der freien Atome reproduzieren überraschenderweise die Werte der dünnen Filme, und nicht wie intuitiv vermutet, die der Monomere. Aber weshalb wird ein größenabhängiger Effekt beobachtet? Dieses Verhalten kann aus dem Vergleich der Gadolinium 4d→4f Anregungsspektren mit denen des Europiums verstanden werden. Ogasawara [122] führten Rechnungen dieser 4d→4f Anregungen an Gadolinium und Europium durch. Die berechneten Spektren zeigen kleine Abweichungen in den relativen Intensitäten der Multiplettstruktur für Gadolinium und Europium. Muto et al. [111] haben 4d→4f XMCD an festkörperähnlichen Gadolinium und Europium Proben gemessen. Die gemessenen Spektren zeigen eine kleine Änderung der Intensitätsverhältnisse in der Multiplettstruktur der Gd und Eu Proben, wobei das Signal-zu-Rausch Verhältnis der Spektren von Europium vergleichbar groß ist. Der Unterschied zwischen der elektronischen Struktur der Gd und Eu Proben besteht im Wesentlichen im Fehlen des 5d Elektrons bei Europium. Auf diese Weise steht Europium für den Extremfall einer Änderung der  $(5d6s)^3$  Valenzelektronen des Gadoliniums. Die 4f Zustände zeigen hingegen keinen relevanten Unterschied zwischen Europium und Gadolinium (Lokalisierung), und daher können die größenabhängigen Unterschiede in der Multiplettstruktur auf eine Änderung der Valenzstruktur reduziert werden. Eine Änderung der Valenzstruktur ist, abhängig von der Umgebung der Gadoliniumatome, zu erwarten, da diese in festkörperähnlichen Systemen delokalisiert und daher dem Einfluss einer veränderten Umgebung ausgesetzt sind. Gerade der Übergang von Atomen über größere Cluster hin zu dem Festkörper impliziert eine ansteigende Delokalisierung der Valenzelektronen. Dieses Verhalten wurde bereits bei der Diskussion der Summenspektren der  $\text{Cr}_N/\text{Fe}$  Cluster (siehe Kapitel 6) festgestellt, und ist typisch für solche Systeme. Die Zahl der Valenzelektronen am Ort des Atoms sinkt mit steigender Delokalisierung der Ladungen, da diese eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich zwischen den Atomen haben. Durch diese effektive Reduzierung der Valenzelektronen am Ort der Atome ist eine Änderung der Multiplettstruktur, wie aus dem Vergleich der Eu mit den Gd Spektren bekannt, zu erwarten.



## Kapitel 10

# Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften kleiner massenselektierter, auf einem magnetischen Substrat deponierter, Chrom- und Gadoliniumcluster untersucht. Zu deren Untersuchung wurde der zirkulare Röntgenschroismus (XMCD) verwendet, der die elementspezifische Bestimmung der Spin- und Bahnmomente ermöglicht.

Mit der Wahl von Chrom und Gadolinium als Clustermaterial wurden zwei Elemente gewählt, welche einerseits beide halb gefüllte Schalen besitzen, die den Magnetismus dieser Elemente tragen, aber andererseits sehr unterschiedliche magnetische Eigenschaften besitzen. So ist Gadolinium im Festkörper bei Raumtemperatur ferromagnetisch, Chrom zeigt eine antiferromagnetische Ordnung. Die die magnetischen Eigenschaften tragenden Elektronen sind für Gadolinium stark am Ort der Atome lokalisiert, die des Chroms sind vergleichsweise delokalisiert. Diese Unterschiede in der Lokalisierung haben grundlegend unterschiedliche Kopplungsmechanismen zur Folge, welche ein stark unterschiedliches Verhalten der kleinen deponierten Cluster dieser Materialien zur Folge haben.

Die Cluster wurden durch Sputtern mit hochenergetischen Xenonionen erzeugt. Auf diese Weise lassen sich insbesondere kleine Cluster im Größenbereich bis 25 Atome pro Cluster erzeugen. In der vorliegenden Arbeit wurden Chromcluster im Größenbereich von ein bis dreizehn Atome pro Cluster erzeugt und untersucht. Aufgrund der hohen Reaktivität von Gadolinium konnten nur Mono- und Dimere als auch deren Monoxide hergestellt und untersucht werden. Die Trennung der einzelnen Clustergrößen wurde mit Hilfe eines magnetischen Dipolfeldes durchgeführt.

Die Cluster wurden in Kontakt mit einer magnetischen Oberfläche gebracht, um die lokalen Momente der Cluster auszurichten. Hierzu wurden Fe/Cu(100) sowie Ni/Cu(100) Schichtsysteme genutzt, deren leichte Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Substratoberfläche steht. Die Qualität dieser Proben wurde in- und ex-situ charakterisiert, um eine hohe Qualität dieser sicherzustellen.

Zur fragmentationfreien Deposition wurde ein „soft-landing“ Verfahren genutzt, für welches Argon als Puffer verwendet wurde. In diesem Verfahren können die Cluster im Prinzip fragmentations- und implantationsfrei deponiert werden. Die Analyse der Summenspektren der  $\text{Cr}_N/\text{Fe}$  Cluster legen dabei eine erfolgreiche, d.h.

fragmentations- und implantationsfreie, Deposition der Cluster nahe.

Die Summenspektren der auf dem Eisensubstrat deponierten Chromcluster wurden detailliert analysiert. Diese Analyse ergibt eine monotone Änderung der Positionen der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Maxima, die mit einer steigenden Delokalisierung der d-Elektronen innerhalb des Clusters verstanden werden kann. Da Röntgenabsorptionsspektren die Eigenschaften der unbesetzten Valenzzustände beinhalten, wird die beobachtete Änderung der Form der Maxima auf eine größenabhängige Änderung der 3d-Zustandsdichte zurückgeführt. Diese Änderung der d-Zustandsdichte hat eine Änderung des Potentials zur Folge, infolgedessen die Spin-Bahn-Aufspaltung der  $2p_{3/2}^{-1}$  und  $2p_{1/2}^{-1}$  Rumpfniveaus von der Clustergröße abhängig ist. Die Oszillatorstärke der  $2p \rightarrow 3d$  Resonanzen zeigt eine Abhängigkeit von der Clustergröße, die ebenfalls auf die steigende Delokalisierung der d-Elektronen zurückgeführt werden konnte.

Anhand der XMCD Summenregeln können die magnetischen Momente der Cluster aus den Absorptionsspektren bestimmt werden. Allerdings ist eine Korrektur der Spinsummenregel für deren Anwendung auf die Ergebnisse von Chrom notwendig. Hierzu konnte ein Korrekturfaktor, der aus Messungen an freien Atomen und an dünnen Schichten bestimmt wurde, zur Kalibration genutzt werden.

Für die auf dem Eisen deponierten Chromcluster konnte mit dem Vergleich mit Rechnungen gezeigt werden, dass das Wechselspiel von antiferromagnetischer Kopplung und magnetischer Frustration zu einer nichtkollinearen Anordnung der atomaren (Spin-) Momente führt. Steigende Nichtkollinearität in der Kopplung der atomaren Momente führt zu reduzierten mittleren magnetischen Momenten. Da mit steigender Clustergröße auch die magnetische Frustration zunimmt, verringern sich die atomaren (Spin-) Momente weiter. Diese beiden Effekte dominieren den Verlauf der magnetischen Momente der kleinen Chromcluster. Das experimentell gefundene Fallen der Spinmomente mit steigender Clustergröße gerade für die kleinen Cluster bis sechs Atome pro Cluster kann in diesem Modell verstanden werden.

Die Stärke von XMCD zur Untersuchung der Cluster lässt sich am Beispiel des auf Eisen deponierten  $\text{Cr}_4$  Cluster sehen. Dieser zeigt vergleichsweise hohe Spin- und Bahnmomente. Aufgrund der antiparallelen Orientierung dieser Momente ist allerdings im Verlauf der Gesamtmomente keine Auffälligkeit des  $\text{Cr}_4$  Clusters vorzufinden. Erst durch die getrennte Bestimmung der Spin- und Bahnmomente ist das abweichende Verhalten der magnetischen Eigenschaften des  $\text{Cr}_4$  Clusters ersichtlich.

Der Vergleich der auf Nickel und Eisen deponierten Chromcluster zeigt, dass die Cluster-Substrat Wechselwirkung grundlegend für die magnetischen Eigenschaften kleiner deponierter Cluster ist. Die Hybridisierung sowie die Austauschkopplung der 3d-Clusterorbitale mit den 3d-Substratorbitalen ist für auf Nickel deponierte Chromcluster gegenüber auf Eisen deponierten klein. Daher ist die innerhalb der Cluster vorliegende Austauschkopplung der auf Nickel deponierten Chromcluster gegenüber der Chrom-Nickel-Wechselwirkung groß, und die magnetischen Eigenschaften dieser werden von der Chrom-Chrom-Wechselwirkung dominiert. Im Unterschied hierzu ist die Cluster-Substrat Wechselwirkung der auf Eisen deponierten Cluster groß, und daher sind gerade die magnetischen Eigenschaften gerade der sehr kleinen Cluster von

dieser dominiert. Mit steigender Clustergröße nimmt allerdings die Wechselwirkung innerhalb der Cluster zu, so dass die Eigenschaften der Cluster sich mit steigender Größe ändern und aufgrund dieses Wechselspiels nichtkollineare Anordnungen der atomaren (Spin-) Momente das magnetische Verhalten bestimmen. Daher konnte mit diesen Experimenten ein Nachweis für nichtkollineare Anordnungen der atomaren Momente erbracht werden.

Auf Eisen deponierte Gadoliniumcluster zeigen keine Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften der 4f-Zustände der untersuchten Cluster  $\text{Gd}_{1,2}$  und  $\text{Gd}_{1,2}\text{O}$ , wie die Analyse der XMCD Spektren der  $3d \rightarrow 4f$  Resonanzen zeigt. D.h. Änderungen des Oxidationszustands sowie der Clustergröße haben keinen Einfluss auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der 4f-Elektronen des Gadoliniums. Dieses Verhalten hat seine Ursache in der starken Lokalisierung dieser am Ort der Atome, welche Hybridisierung und Austauschkopplung mit Orbitalen benachbarter Atome ausschließt und unveränderte magnetische Eigenschaften zur Folge hat.

Die Spektren der  $4d \rightarrow 4f$  Resonanzen zeigen im Hauptmaximum keine Abhängigkeit von der Umgebung der einzelnen Gadoliniumatome, hingegen ist die Multiplettstruktur an der niederenergetischen Flanke sensitiv für Änderungen der  $(5d6s)^3$  Valenzzustände, wie der Vergleich des normierten Dichroismus der Cluster untereinander sowie mit Messungen dünner Schichten und Rechnungen freier Atome zeigt.

## Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden auf einem magnetischen Nickel- und Eisensubstrat deponierte Chromcluster untersucht. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Cluster-Substrat-Wechselwirkung einen großen Einfluss auf die beobachteten magnetischen Eigenschaften dieser Cluster besitzt. Insbesondere stellt die Deposition auf Nickel- und Eisenoberflächen zwei Beispiele dar, die für die kleinen Cluster sehr gegensätzlich sind. Daher ist es interessant, die Kopplung der Cluster an das Substrat zu variieren, indem diese Cluster auf weiteren magnetischen Substratoberflächen untersucht werden. Kobalt ist in der 3d-Übergangsmetallserie zwischen Eisen und Nickel zu finden, daher sollte die Hybridisierung sowie auch die Austauschkopplung an eine magnetische Kobaltoberfläche weitere Einsicht in die magnetischen Eigenschaften dieser Systeme geben. Gerade die magnetische Kopplung des  $\text{Cr}_4$  Clusters wäre hierbei interessant, wie die Ergebnisse des  $\text{Cr}_4/\text{Fe}$  Clusters zeigen. Da dessen Eigenschaften auf einem Nickelsubstrat bisher noch nicht gemessen wurden, ist ebenso eine weitere Untersuchung der  $\text{Cr}_N/\text{Ni}$  Systeme interessant.

Die nichtkollineare Kopplung von atomaren magnetischen Momenten hat seine Ursache in einer antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung. Um weitere Einblicke in das Ausbilden nichtkollinearer Anordnungen atomarer Momente zu gewinnen, bietet sich eine Änderung der antiferromagnetischen Kopplung an. Diese kann durch die Wahl eines anderen Elements erreicht werden. Mit der Auswahl eines der frühen 3d-Übergangsmetalle, wie beispielsweise Vanadium, lässt sich die Kopplung innerhalb des Clusters vergleichsweise stark verändern erreichen. Eine dem Chrom ähnliche Kopplung ist für Mangan zu erwarten, da Mangan wie Chrom eine halb

gefüllte 3d-Schale aufweist und die elektronische Struktur sich nur in der Zahl der 4s-Elektronen unterscheidet.

Weitere interessante Informationen für das Verständnis der magnetischen Eigenschaften kleiner deponierter Cluster sind für auf unmagnetischen Oberflächen deponierte Cluster zu erwarten. So ist beispielsweise die Hybridisierung von Clustern auf Kupfer-, Silber- oder Goldoberflächen gegenüber der auf Eisen, Kobalt oder Nickel deponierten klein, und die Eigenschaften magnetischer Momente der Cluster werden nicht primär von der Cluster-Substrat Wechselwirkung bestimmt. Gerade daher ist für Messungen an diesen Systemen ein externes Magnetfeld notwendig, um die Momente der einzelnen Cluster für diese Messungen auszurichten.

Jamneala et al. [73] konnten zeigen, dass die magnetischen Eigenschaften von Chromtrimeren, deponiert auf unmagnetischen Substraten, stark von der Geometrie der Cluster abhängen. Diese Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Clustergeometrie wurde hierbei über den Kondoeffekt nachgewiesen. Mit Photoelektronenspektroskopie ist das Ausbilden von Kondoresonanzen ebenfalls nachweisbar, daher ermöglicht XPS an diesen Systemen Einblicke in die magnetischen Eigenschaften dieser. Aber nicht nur die magnetischen Eigenschaften sind mit XPS erforschbar, sondern auch größenabhängige Änderungen der Rumpfniveaus sowie der Valenzzustände sind zugänglich.

Für kleine Cluster der Lanthanide (4f-Systeme) sind aufgrund der nicht vollständig besetzten 4f-Orbitale nichtverschwindende magnetische Momente zu erwarten. Diese f-Systeme zeigen aufgrund ihrer indirekten magnetischen Kopplung eine Reihe interessanter Eigenschaften. So wird beispielsweise für Holmium eine antiferromagnetische Kopplung in Form einer Helix gefunden [190]. Daher erlauben kleine Cluster dieser Elemente weitere Einblicke in deren Kopplung der lokalen magnetischen Momente, gerade im Hinblick auf eine nichtkollineare Kopplung dieser.

# Anhang A

## Auswertung der Daten

Zur Bestimmung der magnetischen Momente mit Hilfe der Summenregeln ist eine sorgfältige Auswertung der Röntgenabsorptionsspektren notwendig. Hierzu sind mehrere Schritte erforderlich, um insbesondere die Information der Cluster des stark verdünnten Systems von der Umgebung zu trennen. In der Regel sind Normierung auf die einfallenden Photonenintensität sowie Korrekturen mit Hilfe von Hintergrundspektren geeignet, um quantitative Aussagen über die Eigenschaften der gemessenen Probe treffen zu können. In Abschnitt A.1 wird auf generelle Eigenschaften der Normierung und Hintergrundbehandlungen eines Adsorbatsystems eingegangen.

Die Subtraktion einer Stufenfunktion von den Absorptionsspektren trennt die Beiträge der 3d-Valenzzustände von den Restlichen. In Abschnitt A.2 wird daher die Subtraktion einer geeigneten Stufenfunktion im Detail erläutert und diskutiert. Die Abschnitte A.3 bis A.6 widmen sich den jeweiligen Schritten der durchgeführten Auswertungen der gemessenen Spektren.

Die Absorptionsdaten wurden mit Hilfe von IGOR PRO Version 4.09A ausgewertet.

### A.1 Normierung und Hintergrundabzug der Absorptionsspektren

Wie bereits in Kapitel 4 beschrieben, handelt es sich bei den Messungen der Cluster um Total Electron Yield (TEY) Messungen. Das gemessene Absorptionsspektrum hängt direkt von der Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung und deren Variation mit Zeit und Energie ab. Da eine geringe Bedeckung von 3-4% einer Atomlage der Cluster verwendet wurde, dominiert der Beitrag des Substrats im Energiebereich der Absorptionsresonanzen der Cluster den Hintergrund der Spektren. Das Signal zu Rausch Verhältnis in den Spektren der Cluster ist daher sehr klein ( $\frac{S}{N} \sim 0.05$  für  $\text{Cr}_N/\text{Fe}$ ) und sorgfältige Normierungen sowie Hintergrundbehandlungen sind unabdingbar.

Stöhr [164] gibt einen Überblick über die Zusammensetzung des TEY Absorptionssignals. Der TEY Absorptionsstrom deponierter Cluster  $I_P$  beinhaltet folgende

Beiträge:

$$I_P(E) = A_P(E) \cdot N_P(E) \cdot \sigma_P(E) + A_H(E) \cdot N_P(E) \cdot \sigma_H(E) . \quad (\text{A.1})$$

$\sigma_P(E)$  ist der energieabhängige Wirkungsquerschnitt der Cluster und  $\sigma_H(E)$  derjenige des Hintergrunds.  $A_P(E)$  und  $A_H(E)$  sind Gerätefaktoren, die die energieabhängige Verstärkung des Messsystems darstellen.  $N_P(E)$  steht für die Zahl der einfallenden Photonen.

Ziel der Experimente ist die Messung des Wirkungsquerschnitts  $\sigma_P(E)$  der Cluster. Daher besteht die Aufgabe der Auswertung darin, den Wirkungsquerschnitt der Cluster von den restlichen Beiträgen im Spektrum zu trennen. Hierzu ist eine Normierung auf die einfallende Photonenintensität und sowie die Trennung des Wirkungsquerschnitts der Cluster von dem des Substrats erforderlich.

Zur Elimination der Zahl der einfallenden Photonen ist eine Normierung auf diese erforderlich. Idealerweise wird hierzu ein Referenzsignal genutzt, welches proportional zum Photonenfluss in Abhängigkeit der Energie ist. Im Falle der vorliegenden Arbeit wurde hierzu das Absorptionssignal des Refokussierspiegels, d.h. das Signal des letzten optischen Elements, aufgezeichnet. Im Idealfall ist dieses strukturlos und daher direkt proportional zur Zahl der einfallenden Photonen. Der Refokussierspiegelstrom wurde, als „total yield“ Signal, also der Gesamtstrom des Refokussierspiegels, als Referenzsignal für sämtliche XAS Messungen der vorliegenden Arbeit zur Normierung verwendet.

Normiert man das Absorptionsspektrum der Cluster auf den Spiegelstrom  $I_S$ , so ergibt sich

$$\frac{I_P(E)}{I_S(E)} = \frac{A_P(E) \cdot N_P(E) \cdot \sigma_P(E) + A_H(E) \cdot N_P(E) \sigma_H(E)}{A_S(E) \cdot N_S(E) \cdot \sigma_S(E)} . \quad (\text{A.2})$$

Hierbei sind die Größen mit Index „S“ die Größen des Refokussierspiegels. Da für die Messung der Cluster- und Hintergrundspektren sowie die Messung des Spiegelstroms dieselbe Messanordnung (Verstärker, Strom-Frequenz-Wandler, Zähler etc.) verwendet werden, unterscheiden sich die Gerätefaktoren  $A_X(E)$  (X=P,H,S) nicht und kürzen sich heraus. Im Weiteren werden zwei Möglichkeiten der Hintergrundbehandlung diskutiert: Die Subtraktion und die Division eines auf den Refokussierspiegelstrom normierten Hintergrundspektrums, d.h. eines Spektrums der clusterfreien Substratoberfläche im Energiebereich der jeweiligen Clusterabsorptionsresonanzen.

$$\frac{I_P(E)}{I_S(E)} - \frac{I_H(E)}{I_S(E)} = \frac{N_P(E)}{N_S(E) \cdot \sigma_S(E)} \cdot \sigma_P(E) . \quad (\text{A.3})$$

Gleichung A.3 zeigt das Ergebnis nach Subtraktion der Hintergrundspektren. Diese Gleichung ist nur gültig, falls die einfallenden Photonenintensität für das Hintergrundspektrum sowie das Spektrum der Cluster gleich ist. Durch Multiplizieren der Hintergrundspektren auf dieselbe Höhe der Spektren der Cluster kann ein Unterschied in der Intensität der Strahlung ausgeglichen werden, da der energetische Verlauf der Zahl der Photonen für alle Messungen identisch ist. Idealerweise ist der Wirkungsquerschnitt des Referenzsignals Spiegelstrom strukturlos und konstant



bezüglich der Energie. Da die Zahl der auf die Probe einfallenden Photonen proportional zu der auf den Refokussierspiegel einfallenden Photonen ist, stellt der Faktor

$$\frac{N_P(E)}{N_S(E) \cdot \sigma_S(E)}$$

in diesem Fall eine Konstante dar. Das Spektrum, welches sich aus der Subtraktion eines Hintergrundspektrums ergibt, ist daher proportional zum gesuchten Wirkungsquerschnitt der Cluster.

Zeigt das Referenzsignal hingegen im gemessenen Energiebereich Strukturen und kann daher nicht mehr als konstant bezüglich der Energie gesehen werden, so sind der Verlauf der Photonenintensitäten des Spiegels und des Substrats nicht länger vergleichbar. In diesem Fall kann man den Faktor vor dem Wirkungsquerschnitt der Cluster  $\sigma_S(E)$  nicht als Konstante annehmen, und das Ergebnis nach Hintergrundsubtraktion stellt nicht den Wirkungsquerschnitt der Cluster dar. Für eine solche Konstellationen ergibt die Division durch das Hintergrundspektrum eine bessere Korrektur des Hintergrunds:

$$\frac{\frac{I_P(E)}{I_S(E)}}{\frac{I_H(E)}{I_S(E)}} = \frac{\frac{N_P(E)}{N_S(E)} \cdot \frac{\sigma_P(E)}{\sigma_S(E)} + \frac{N_P(E)}{N_S(E)} \cdot \frac{\sigma_H(E)}{\sigma_S(E)}}{\frac{N_H(E)}{N_S(E)} \cdot \frac{\sigma_H(E)}{\sigma_S(E)}} = \frac{\sigma_P(E)}{\sigma_H(E)} + 1. \quad (\text{A.4})$$

Die Anteile des Referenzsignals  $N_S(E)$  und  $\sigma_S(E)$  kürzen sich heraus, wie man in Gleichung A.4 sieht. Um unterschiedliche Intensitäten des einfallenden Lichts der Hintergrund- und Clusterspektren zu berücksichtigen, müssen die jeweiligen Spektren im Bereich vor den resonanten Strukturen der Cluster auf dieselbe Höhe multipliziert werden wie die Hintergrundspektren. Als Ergebnis erhält man das Verhältnis des Wirkungsquerschnitts der Cluster zu dem Wirkungsquerschnitt des Hintergrunds. Für strukturlose Hintergrundspektren kann hieraus leicht der Verlauf des Wirkungsquerschnitts  $\sigma_p(E)$  der Cluster gewonnen werden. Bei der Bestimmung von Flächen einzelner Resonanzen sollte hierbei das Abfallen oder Ansteigen des Hintergrunds als Korrekturfaktor berücksichtigt werden.

In manchen Fällen reicht die Division durch Hintergrundspektren nicht aus, um ebene Untergründe in den Spektren zu erreichen. Zur Korrektur dieser von dem Ideal abweichenden Untergründe kann durch die Annahme eines sich variierenden Offsets der Zähler vorgenommen werden (siehe Abschnitt 4). Unter dieser Annahme wird ein Parameter  $\tilde{\Phi}$  eingeführt, wie in Gleichung A.5 definiert. Für die Auswertung wird dieser variiert, bis die Steigung des Spektrums nach den resonanten Strukturen hinreichend klein ist.

$$\frac{\frac{I_P(E)}{I_S(E)}}{\frac{I_H(E)}{I_S(E)}} = \frac{\frac{N_P(E)}{N_S(E)} \cdot \frac{\sigma_P(E)}{\sigma_S(E)} + \tilde{\Phi} + \frac{N_P(E)}{N_S(E)} \cdot \frac{\sigma_H(E)}{\sigma_S(E)}}{\frac{N_H(E)}{N_S(E)} \cdot \frac{\sigma_H(E)}{\sigma_S(E)}} = \frac{\sigma_P(E) + \Phi}{\sigma_H(E)} + 1 \quad (\text{A.5})$$

Durch die Minimierung der Steigung nach den Resonanzen kann eine Verbesserung des Untergrunds in den Spektren erreicht werden. Allerdings stellt diese Methode

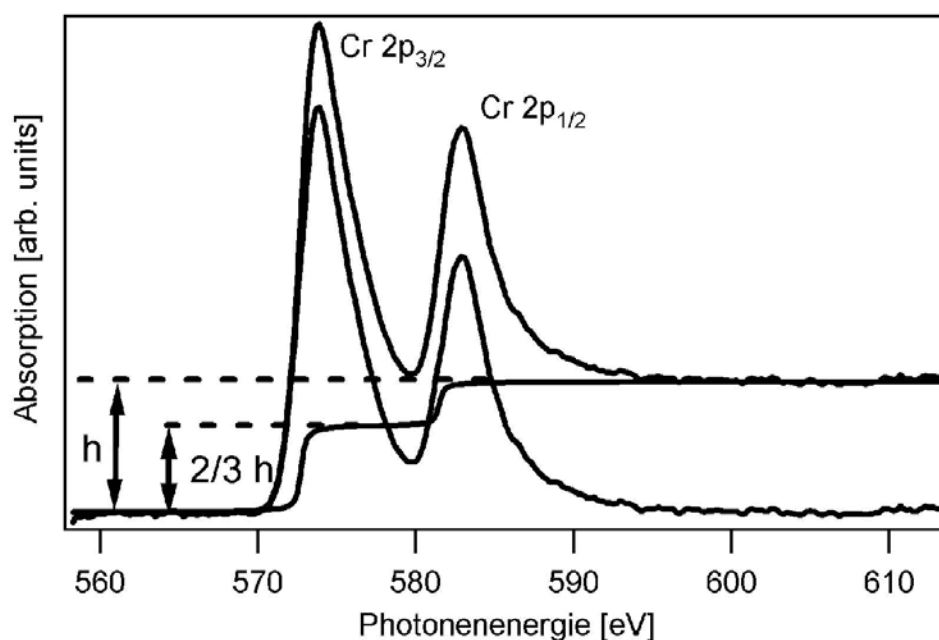


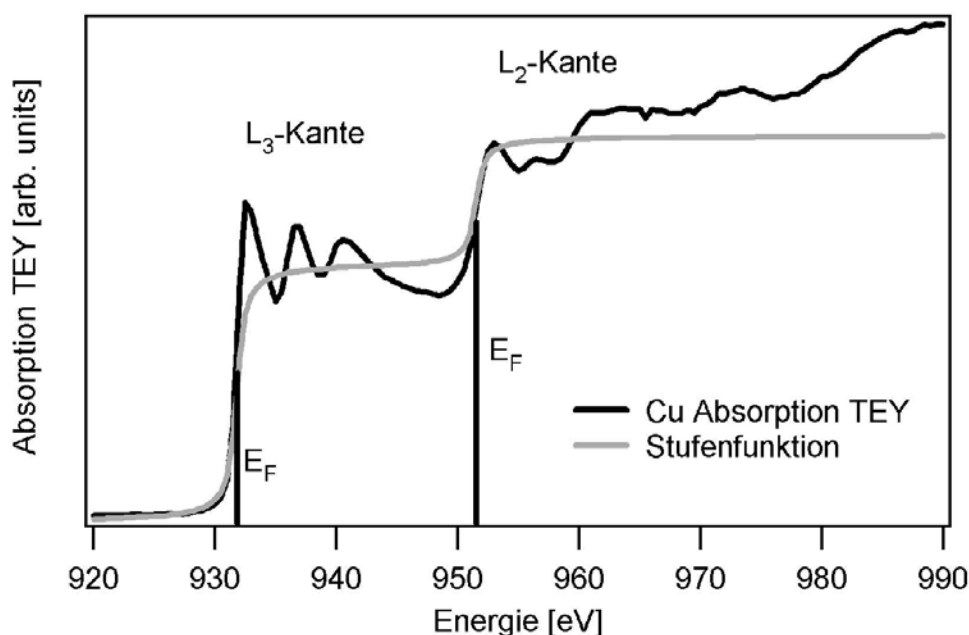
Abbildung A.1: Summumspektrum von Chrom Clustern vor und nach Stufenabzug sowie die zugehörige Stufenfunktion.

insbesondere für große  $\tilde{\Phi}$  einen relativ großen Eingriff in die Daten dar. Obwohl die Ergebnisse dieser Auswertung kritisch begutachtet werden sollten, kann mit diesem Verfahren die Interpretation der Daten verbessert werden.

## A.2 Stufenabzug

Im Folgenden wird die Subtraktion und der Ursprung der Stufenfunktion der Absorptionsspektren diskutiert. Die Diskussion wird am Beispiel des  $2p \rightarrow 3d$  Übergangs des Chroms durchgeführt, ist aber auf die gesamte  $3d$ ,  $4d$  Übergangsmetallserie und auf die  $d \rightarrow f$  Übergänge seltener Erden anwendbar. Die Summe der XMCD Spektren von Chromproben zeigt, verglichen mit dem Bereich vor den  $2p$  Absorptionsmaxima, nach den Absorptionsresonanzen eine erhöhte Absorption. Da man im Allgemeinen an den Eigenschaften der Resonanzen, d.h. an der Anregung in unbesetzte  $3d$ -Valenzzustände oberhalb der Fermienergie, interessiert ist, ist es notwendig, die nichtresonanten Beiträge zum Absorptionsspektrum von den resonanten Beiträgen zu trennen. Hierzu wird eine Stufenfunktion, bestehend aus zwei Stufen für die  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Maxima, genutzt [10, 25, 149].

Abbildung A.1 zeigt das Summumspektrum von Chromclustern deponiert auf einem Eisensubstrat. Man erkennt die erhöhte Absorption bei Anregungsenergien oberhalb der  $2p_{1/2}$  Resonanz. Eine geeignete Stufenfunktion ist eingezeichnet. Die Höhe der beiden Stufen wird durch die Höhe der Absorption nach den Resonanzen festgelegt. Aufgrund der Multiplizität  $(2j + 1)$  der spin-bahn-aufgespaltenen  $2p$  Rumpfniveaus erhält man für  $3d$ -Übergangsmetalle ein  $2:1$  ( $L_3:L_2$ ) Verhältnis für die



**Abbildung A.2:** Röntgenabsorptionsspektrum einer sauberen Cu Einkristalloberfläche. Das Absorptionsspektrum zeigt eine stufenähnliche Absorption bei den Resonanzenergien in die  $3d^{10}$  Valenzzustände.

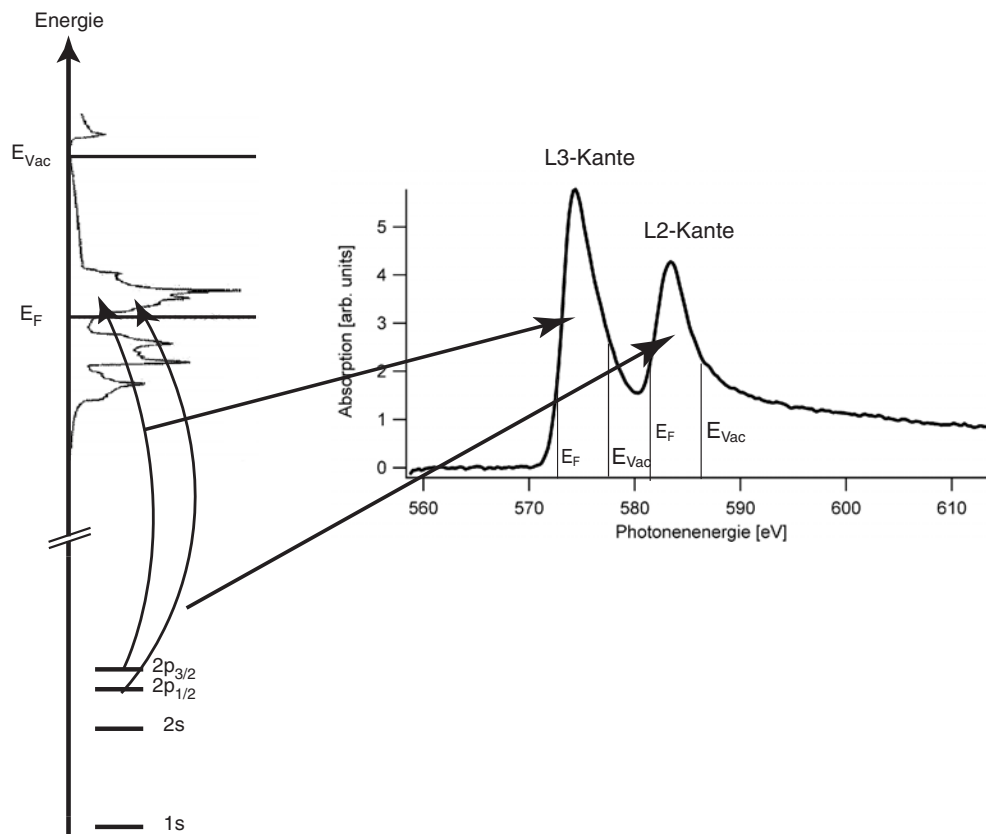
Stufenhöhen, und ein 3:2 ( $M_5:M_4$ ) Verhältnis für 3d-Rumpfniveaus der 4f Seltenen Erden.

Das Vorhandensein einer Stufenfunktion sollte gerade bei einem 3d-Übergangsmetall sichtbar sein, dessen d-Zustände im Grundzustand vollständig besetzt sind und daher keinen resonanten Beitrag im Spektrum zeigen. Kupfer ist im Grundzustand nominell  $3d^{10}$ , daher sollte der resonante Beitrag im  $2p \rightarrow 3d$  Spektrum vernachlässigbar sein, im Gegensatz zu Beispielen mit unvollständiger Füllung der d-Zustände (siehe z.B. Abbildung A.1<sup>1</sup>). In Abbildung A.2 ist ein Röntgenabsorptionsspektrum einer sauberen Cu-Oberfläche im Bereich der  $2p \rightarrow 3d$  Resonanz gezeigt. Das Spektrum hat in erster Näherung die Form einer doppelten Stufenfunktion; die Stufen liegen jeweils bei der Fermienergie. Eine Stufenfunktion im Verhältnis 2:1 ist an das Spektrum angepasst und das Spektrum kann durch diese genähert werden. Die Struktur der einzelnen Stufen reflektiert die Struktur des Valenzbandes oberhalb der Fermienergie.

Da man, insbesondere für die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der d-Zustände der 3d-Übergangsmetalle, deren Beiträge von den restlichen Beiträgen im Spektrum trennen möchte, ist die Subtraktion einer Stufenfunktion von den gemessenen Spektren notwendig. In den Auswertungen der vorliegenden Arbeit wurde die Stufe in Form der Funktion  $\hat{S}(E)$ , wie in Gleichung A.6 definiert, verwendet.

$$\hat{S}(E) = \frac{2}{3}h\left(1 + \frac{2}{\pi} \arctan \frac{E - \epsilon_3}{\Delta\epsilon}\right) + \frac{1}{3}h\left(1 + \frac{2}{\pi} \arctan \frac{E - \epsilon_1}{\Delta\epsilon}\right) \quad (\text{A.6})$$

<sup>1</sup>Aufgrund der Wechselwirkung zwischen den 3d- und 4s-Zuständen ist die tatsächliche Zahl der d-Elektronen gegenüber dem theoretischen Wert von zehn reduziert.



**Abbildung A.3:** Schema der Rumpfniveau Anregung in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermienergie  $E_F$ . Die Position der Fermi- und Ionisationsenergie sind im Schema sowie für die  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Anregung eingezeichnet. Für die Valenzbandstruktur wurde die des bcc Chrom Festkörpers aus [41] verwendet.

Hierbei ist  $h$  die Gesamthöhe des Kantensprungs,  $\epsilon_3$  und  $\epsilon_1$  die Positionen der beiden Stufen und  $\Delta\epsilon$  die Energieverbreiterung der Stufenkante. Da für die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Probe im Wesentlichen Flächen relevant sind und die arctan-Funktion punktsymmetrisch ist, spielt die für die Stufenfunktion angenommene Energieverbreiterung  $\Delta\epsilon$  für das Extrahieren der magnetischen Eigenschaften aus den Spektren keine Rolle.

Die Position der beiden Stufen wird jeweils an die Fermienergie gelegt. Der Wendepunkt der ansteigenden Flanke der Maxima stellt hierbei eine gute Näherung der Fermienergie dar. Diese ist nicht exakt im Wendepunkt der ansteigenden Flanke zu finden, aber der Fehler, der durch die Wahl des Wendepunkts als Stufenkante entsteht, ist, verglichen mit den restlichen Fehlerbeiträgen, marginal. Für jedes Spektrum wird eine zugehörige Stufenfunktion aus der Höhe der Stufe und den Wendepunkten bestimmt.

In der Literatur lässt sich kein einheitliches Vorgehen im Setzen der energetischen Position der Stufe finden; deren physikalischer Ursprung ist ebenfalls nicht abschließend geklärt. Abbildung A.3 zeigt schematisch den Ursprung der Form von  $2p \rightarrow 3d$  Spektren am Beispiel des Chroms. Gebundene Elektronen der spin-bahn-

aufgespaltenen 2p-Niveaus werden in unbesetzte Zustände nahe und oberhalb der Fermienergie angeregt. Hierbei kann in s- und d-artige Zustände angeregt werden, p-artige Zustände sind dipolverboten. Häufig wird der Stufenabzug mit einem solchen s-wellenartigen Beitrag zum Absorptionsspektrum begründet, der die Beiträge in 3d-Zustände überlagert. Um den intrinsischen d-artigen Anteil zu erhalten, wird der Anteil der s-artigen Zustände als konstant mit der Energie angenommen und als Stufenfunktion subtrahiert. Für diese Interpretation sollte der Beginn der Stufe an der Fermienergie liegen.

Rechnungen von Ebert et al. [39] zeigen jedoch, dass der Anteil der Elektronen, die in s-artige Zustände angeregt werden, klein ist<sup>2</sup>, und deswegen eine Stufenfunktion der Höhe  $h$ , wie in Figur A.1 offensichtlich, nicht rechtfertigen.

Eine andere Möglichkeit, die Notwendigkeit einer Stufenfunktion physikalisch zu begründen ist die Anregung der Rumpfelektronen in Kontinuumszustände oberhalb der Vakuumenergie  $E_{Vac}$ . Diese ist für metallische Oberflächen gleich zu setzen mit der Summe aus Austrittsarbeit  $E_A$  und Fermienergie  $E_F$  ( $E_{Vac} = E_F + E_A$ ), so dass der Stufenbeginn folglich um den Betrag der Austrittsarbeit oberhalb der Fermienergie<sup>3</sup> verschoben sein sollte (siehe Abbildung A.3).

Sind im Bereich zwischen der Fermi- und Vakuumenergie zusätzliche unbesetzte Zustände, so wird die Position und Form der Stufenkante davon beeinflusst. Beispielsweise sind im Falle von freien Atomen Rydbergzustände in diesem Energiebereich zu finden. Da im Modellsystem kleiner deponierter Cluster (z.B.  $Cr_N/Fe$ ) die Atome auf einer Oberfläche stark gebunden sind, existieren keine Rydbergzustände, und die Position der Stufe sollte daher unbeeinflusst sein.

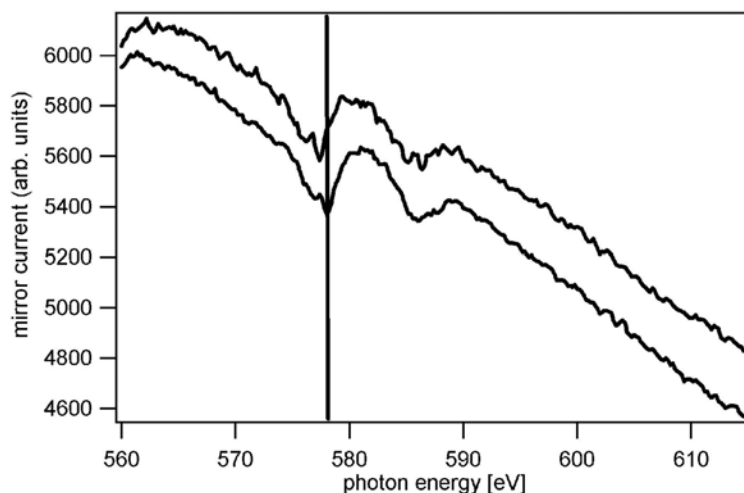
Desweiteren sind  $2p \rightarrow \eta d$  ( $\eta > 3$ ) Übergänge im fraglichen Energiebereich möglich, allerdings ist aufgrund der höheren Hauptquantenzahl der  $\epsilon d$  Zustände das Überlappintegral und damit die Übergangswahrscheinlichkeit verglichen mit dem Übergang in 3d-Zustand klein und kann daher die beobachtete Stufe nicht erklären. Ebenso besitzen Mehrfachanregungen der Form  $2p \rightarrow 3d + 3d \rightarrow 3d$  eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit.

Da aber keine Stufen oberhalb der Fermienergie beim Ionisationspotential im Spektrum des Kupfers (Abbildung A.2) und der Chromspektren (Abbildung A.1) ersichtlich sind, müssen die Übergangswahrscheinlichkeiten für Anregungen in das Kontinuum und Anregungen der  $2p \rightarrow \epsilon d$  Übergänge, wie bereits erwähnt, gegenüber derjenigen der  $2p \rightarrow 3d$  Resonanz klein sein.

Eine mögliche Ursache für die Stufenfunktion ist die Kopplung d- und s-artiger Zustände nahe der Fermienergie. Wie bereits zuvor erwähnt führt diese Kopplung zu der Umverteilung von d-Elektronen in s-Zustände, so dass, am Beispiel des Kupfers, im Festkörper die Zahl der d-Elektronen gegenüber dessen theoretischen Wert von 10 reduziert ist. Eine Kopplung der d- und s-Zustände führt dazu, dass der Wirkungsquerschnitt dieser Mischung gegenüber der reiner s-Zustände erhöht ist, da der Wirkungsquerschnitt der Anregung in d-Zustände gegenüber der in s-Zustände

<sup>2</sup> <5% der Gesamtintensität

<sup>3</sup> 4.5 eV für Cr(100) und 4.67 eV für Fe(100)



**Abbildung A.4:** Spiegelstrom versus Energie für verschiedene Clusterpräparationen. Die Minima der beiden Spektren sind an unterschiedlichen Energiepositionen.

signifikant größer ist. Infolgedessen ist die Höhe der Stufenfunktion gegenüber der reinen s-Zustände vergrößert und die beobachtete Stufenfunktion, siehe Abbildung A.2, kann hierdurch veranschaulicht werden. Hierbei ist eine solche Stufenfunktion kompatibel mit einem Verhältnis der Stufen von 2:1.

Der physikalische Ursprung der Stufenfunktion ist nicht abschließend geklärt; nachfolgend werden die Positionen der Stufen in den Wendepunkt der ansteigenden Flanke gelegt. Für die Höhen der Stufen wird das statistische Verhältnis von 2:1 verwendet.

### A.3 Auswertung der $\text{Cr}_N/\text{Fe}$ Summenspektren

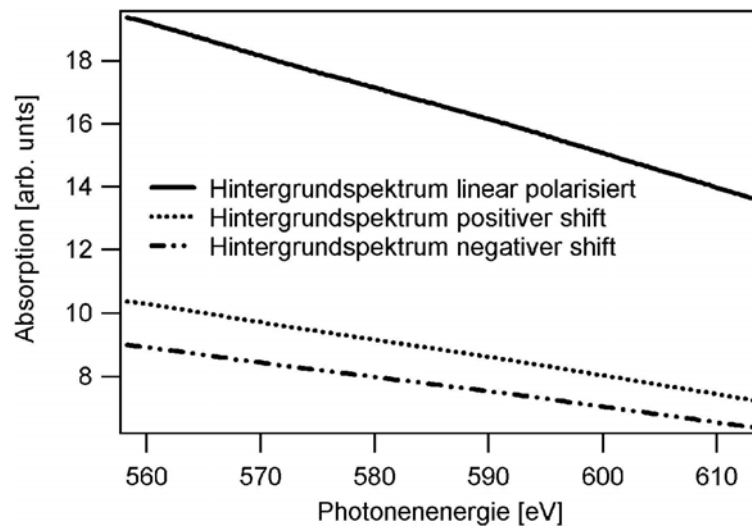
Die Präparation der Cluster wurde wie in Kapitel 4 beschrieben durchgeführt. Sämtliche Schritte der Präparation wurden überwacht wie in Kapitel 4 erläutert.

Die Spektren wurden in einer Schrittweite von 200meV, mit insgesamt 276 Punkten pro Spektrum und einer Messdauer von 4s pro Messpunkt gemessen. Die Auflösung des Strahlrohres wurde hierbei zu 200meV gesetzt. Pro Präparation wurden je Helizität zwei Spektren gemessen.

Wie in Abschnitt A.1 beschrieben, ist es notwendig die TEY Spektren auf die einfallende Photonenintensität zu normieren. Hierzu werden, wie nachfolgend detailliert erläutert, die TEY-Spektren der Cluster durch die Spektren des Refokussierspiegelstromes dividiert. Abbildung A.4 zeigt beispielhaft zwei Spektren von Refokussierspiegelströmen. In diesen ist nicht nur das strukturlose Absorptionsspektrum der Goldschichten des Spiegels <sup>4</sup> zu sehen, sondern auch einen Anteil Chromoxid <sup>5</sup>.

<sup>4</sup>Zur Fixierung der Au-Beschichtung wird häufig Chrom verwendet [151]

<sup>5</sup>Chromoxid kann man durch eine ausgeprägte Schulter an der niederenergetischen Flanke des  $2p_{3/2}$  Peaks identifizieren [70]

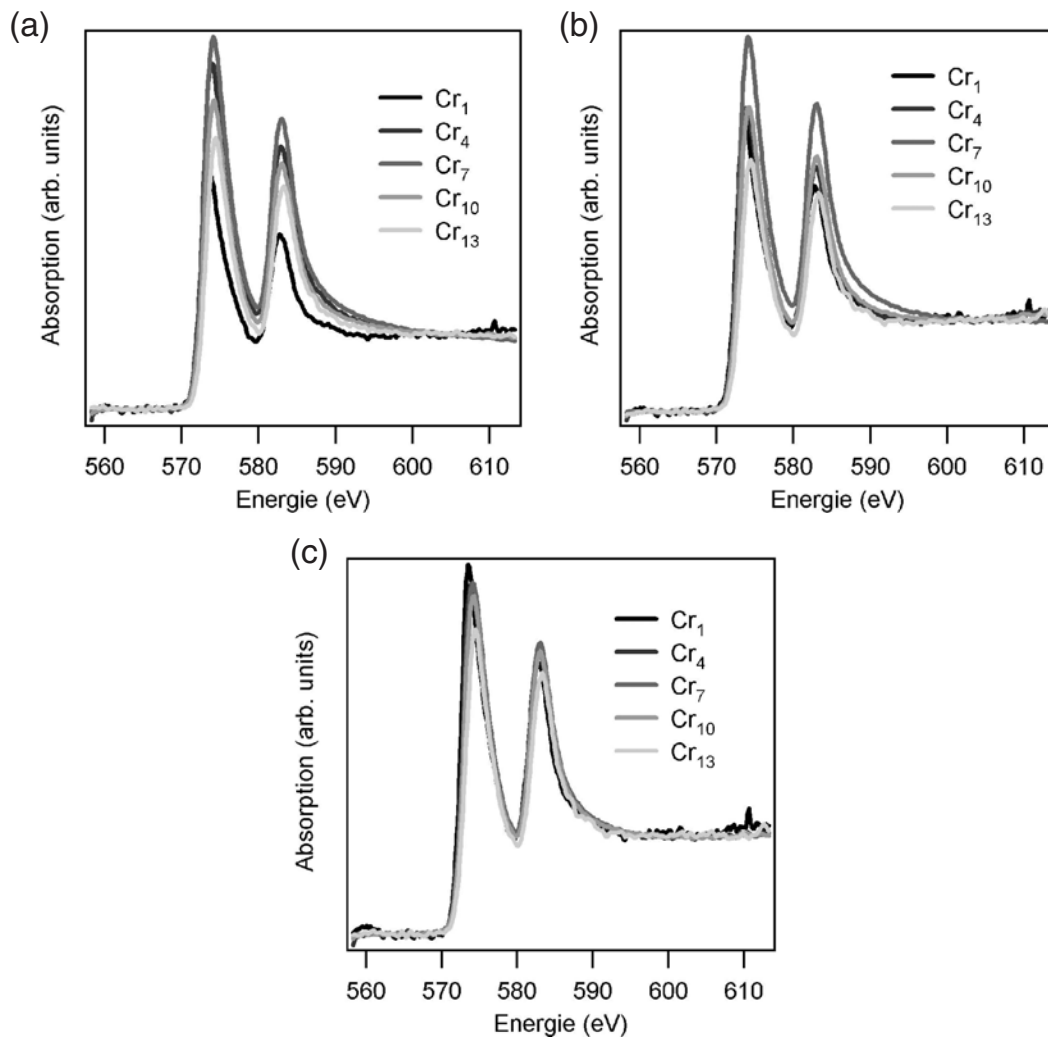


**Abbildung A.5:** Hintergrundspektren im Energiebereich der Cr 2p Absorption von Fe/Cu(100) Schichten.

Das Vorhandensein dieser Struktur im Refokussierspiegelsignal hat zwei Konsequenzen: Zum Einen ermöglicht sie eine Energiekalibration, da diese des Monochromators leichten Schwankungen unterworfen ist. Die Energieposition des Chroms des Refokussierspiegels ist hingegen stets dieselbe, und daher unabhängig von den verschiedenen Clusterpräparationen. Zum Anderen ist der Refokussierspiegelstrom als Normierungssignal nicht mehr strukturlos, und eine sorgfältige Auswertung, wie zu Beginn des Kapitels beschrieben, ist notwendig um quantitative Aussagen treffen zu können.

Die Energieeichung wurde durch die Bestimmung des Minimums der  $2p_{3/2}$  Absorption des Chroms im Spiegelsignal durchgeführt, und aus dem Vergleich mit den Spektren von Ito et al. [70] auf eine Energie von 575.8eV gesetzt. Sämtliche Chrom Absorptionsspektren wurden auf diese Weise auf eine einheitliche Energieskala kalibriert, und dadurch wird eine hohe Vergleichbarkeit der Skalen gewährleistet. Die relative Genauigkeit der Energiekalibration liegt hierbei bei etwa 80meV, und Aussagen über relative Änderungen der Energiepositionen können gut aus den Daten extrahiert werden. Die absolute Genauigkeit der Energieeichung ist aufgrund der unbekanntenen Umgebung des Chromoxids im Spiegel, sowie des Fehlers in den Messungen von Ito et al. eingeschränkt.

In einem ersten Schritt der Auswertung werden die TEY Absorptionsspektren der Cluster durch die Spektren des Refokussierspiegels dividiert. Anschließend werden die Spektren, die mit zirkular polarisierten Photonen gemessen wurden, aufaddiert, um Summenspektren zu erzeugen. Der E-Vektor der einfallenden Röntgenstrahlung liegt nach der Addition in der Oberfläche. In der Regel wurden pro Präparation zwei Spektren mit positivem und negativem Shift des Undulators aufgezeichnet, und alle vier Spektren aufaddiert. Da der Spiegelstrom nicht uneingeschränkt zur Normierung zu verwenden ist, werden beide Methoden der Hintergrundkorrektur, wie in Abschnitt



**Abbildung A.6:** Spektren nach verschiedenen Hintergrundkorrekturen. (a) Hintergrundsubtraktion (b) Hintergrunddivision (c) Division mit Offset.

A.1 diskutiert, durchgeführt.

Für die Hintergrundkorrektur mittels Subtraktion werden die, ebenfalls auf den Refokussierspiegelstrom normierten, Hintergrundspektren von den Clusterspektren subtrahiert. Zur Durchführung dieser werden die Hintergrundspektren im Bereich vor den resonanten Struktur der  $2p_{3/2}$  Absorption auf dieselbe Höhe der Clusterspektren multipliziert. Um einen Drift in den Spektren zu korrigieren, wird im Bereich vor dem  $2p_{3/2}$  Maximum eine Gerade gefittet und abgezogen. Da eine unterschiedliche Bedeckung mit Clustern einen unterschiedlich hohen Kantensprung nach der  $2p_{1/2}$  Kante zur Folge hat, werden die Spektren nach der  $2p_{1/2}$  Resonanz auf eins normiert. Dieses Vorgehen ermöglicht den quantitativen Vergleich der Ergebnisse. In Abbildung A.6(a) sind die Absorptionsspektren nach der beschriebenen Hintergrundsubtraktion zu sehen. Man sieht anhand der Divergenz nach der  $2p_{1/2}$  Resonanz der Spektren den nicht hinreichend korrigierten Untergrund des Substrats.



Zur Korrektur des Untergrunds mittels Division werden die Clusterspektren durch die Hintergrundspektren dividiert. Vor der Durchführung der Division wurde das Hintergrundspektrum auf dieselbe Höhe der Clusterspektren multipliziert. Wie in Abbildung A.5 zu sehen sind die Hintergrundspektren strukturlos und können daher gut durch eine Gerade approximiert werden. In Kombination eines strukturbehafteten Referenzsignals ist zu erwarten, dass die Division durch Hintergrundspektren bessere Ergebnisse liefert als die Subtraktion. Allerdings ist aufgrund der linearen Abhängigkeit der Hintergrundspektren mit der Energie eine Abweichung im Verhältnis der L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub> Intensitäten zu erwarten, da der Hintergrund im Bereich zwischen den beiden Resonanzen bei diesen Messungen um 5% abfällt. Die aus den Spektren bestimmten Flächen müssen daher um einen Faktor korrigiert werden, um beispielsweise Summenregeln anwenden zu können. Größenabhängige Unterschiede können aber dennoch sehr gut bestimmt werden, da sämtliche Spektren in derselben Weise ausgewertet wurden und daher relative Änderungen gut dargestellt werden können. Zum Korrigieren eines Drifts in den Spektren werden im Bereich vor den 2p<sub>3/2</sub> Maxima eine Gerade angefitet und subtrahiert. Der Kantensprung wurde auf eins normiert. In Abbildung A.6(b) sind die Spektren nach Hintergrunddivision abgebildet. Der Verlauf der Spektren nach den resonanten Strukturen ist deutlich besser verglichen mit den Spektren nach Hintergrundsubtraktion.

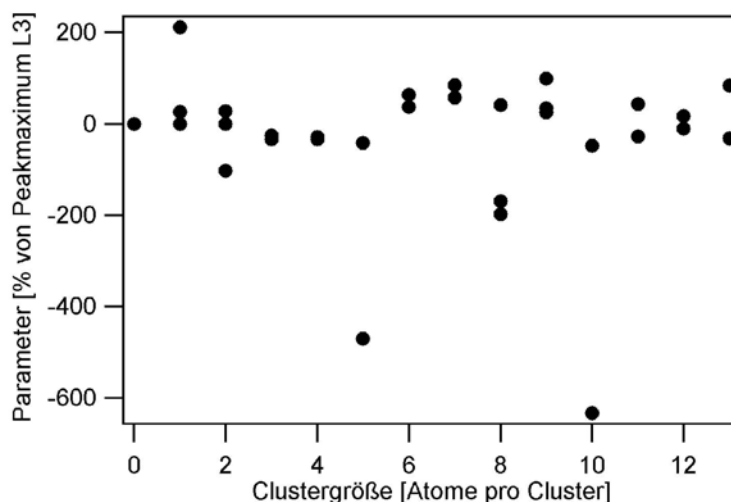
Um die Auswertung weiter zu verbessern wird, wie zuvor beschrieben, für die Zähler ein Offset eingeführt, der sich für die Spektren unterschiedlicher Präparationen ändern kann. D.h. es wird ein Parameter eingeführt, der zu den normierten Clusterspektren vor der Division durch den Hintergrund addiert wird, wie in Gleichung A.7 formuliert.

$$\text{Spektrum} = \frac{\frac{I_P(E)}{I_S(E)} + \alpha}{\frac{I_H(E)}{I_S(E)}} \quad (\text{A.7})$$

Nun wird dieser Parameter  $\alpha$  variiert, so dass die Steigung nach der 2p<sub>1/2</sub> Resonanz hinreichend klein wird. Nach dieser Minimierung wird im Bereich vor der 2p<sub>3/2</sub> Resonanz an die Spektren eine Gerade gefittet und subtrahiert. Ebenfalls werden die Spektren nach dem 2p<sub>1/2</sub> Maximum auf eins normiert. Die resultierenden Spektren sind beispielhaft in Abbildung A.6(c) abgebildet. Abbildung A.7 zeigt den dazu gehörigen Parameter  $\alpha$  in Abhängigkeit der Größe der Cluster. Allerdings ist er zur Veranschaulichung auf die Höhe des 2p<sub>3/2</sub> Maximums normiert  $\frac{\alpha}{\frac{I_P(L_3)}{I_S(L_3)}}$  und in % angegeben.

Da für die Bestimmung einiger Messgrößen der Abzug einer Stufenfunktion benötigt wird, wird eine Stufenfunktion, wie in Abschnitt A.2 erläutert, erzeugt und von den Spektren subtrahiert. Das Verhältnis der Stufenhöhe wurde entsprechend der (2j+1) Multiplizität zu 2:1 (L<sub>3</sub> zu L<sub>2</sub>) gesetzt und die Stufenkante in den Wendepunkt der ansteigenden Flanke des jeweiligen Maximums gelegt.

Für die Flächenbestimmung werden die 2p<sub>3/2</sub> und 2p<sub>1/2</sub> Maxima separat integriert. Zur Trennung dieser beiden Beiträge wird als Integrationsgrenze das Minimum zwischen den Maxima bestimmt und genutzt. Die Flächen der 2p<sub>3/2</sub> Maxima wurden im Bereich (Minimumposition-11.6eV) bis (Minimumposition) und die Flächen der



**Abbildung A.7:** Parameter  $\alpha$  der Korrektur des Zähleroffsets gegen die Größe der zugehörigen Cluster.

$2p_{1/2}$  Maxima (Minimumposition) bis (Minimumposition+24eV) integriert.

Um eine möglichst genaue Bestimmung der Größen sowie den Einfluss des Hintergrunds zu erhalten, werden aus allen drei Datenauswertungen die gewünschten Größen extrahiert, und in Kapitel 6 diskutiert.

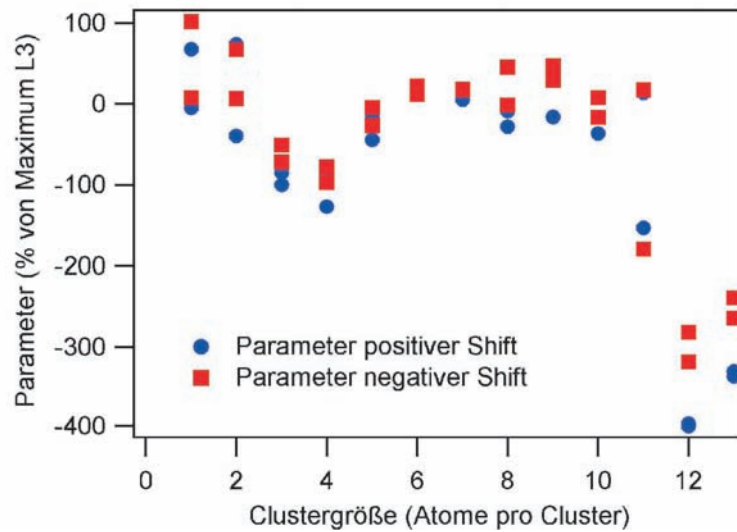
#### A.4 Auswertung der $\text{Cr}_N/\text{Ni}/\text{Cu}(100)$ Spektren

Die  $\text{Cr}_N\text{Ni}$  Cluster wurden während zweier Messzeiten bei BESSY II gemessen. Während einer Messzeit wurden die Daten im Partial Electron Yield PEY gemessen, während die Daten der zweiten Messzeit im Total Electron Yield TEY gemessen wurden.

Die Präparation der Cluster wurde wie in Kapitel 4 beschrieben durchgeführt. Sämtliche Schritte der Präparation wurden überwacht wie in Kapitel 4 beschrieben. Eine Schulter an der niederenergetischen Flanke des  $2p_{3/2}$  Maximums ist nicht zu sehen, daher wurden die Cluster oxidfrei präpariert, wie in den Spektren in Abbildung 7.1 bis 7.3 auf Seite 112 bis 114 zu sehen ist.

Die TEY und PEY Absorptionsspektren werden eingelesen und auf den Refokussierspiegelstrom normiert. Da die Messungen an demselben Strahlrohr wie die Messungen der  $\text{Cr}_N/\text{Fe}$  Cluster aus vorigem Abschnitt durchgeführt wurden, ist im Signal des Refokussierspiegels ebenfalls Chromoxid zu sehen. Dieser Chromoxidbeitrag wird zur Energiekalibration der Clusterspektren genutzt und die Spektren werden auf eine geeichte Energieskala, wie zuvor erläutert, interpoliert.

Für die Korrektur des Untergrunds in den Clusterspektren werden Hintergrundspektren der clusterfreien Nickelschichten mit zirkular polarisierten Photonen im Energiebereich des Chroms gemessen. Wie in Abschnitt A.1 und A.3 erläutert, werden die Hintergrundspektren von den Clusterspektren subtrahiert und durch diese dividiert. Die beiden Hintergrundkorrekturen werden für die Spektren jeder Helizität



**Abbildung A.8:** Parameter  $\alpha$  der Korrektur des Zähleroffsets für die Spektren gemessen mit zirkularer Photonenhelizität.

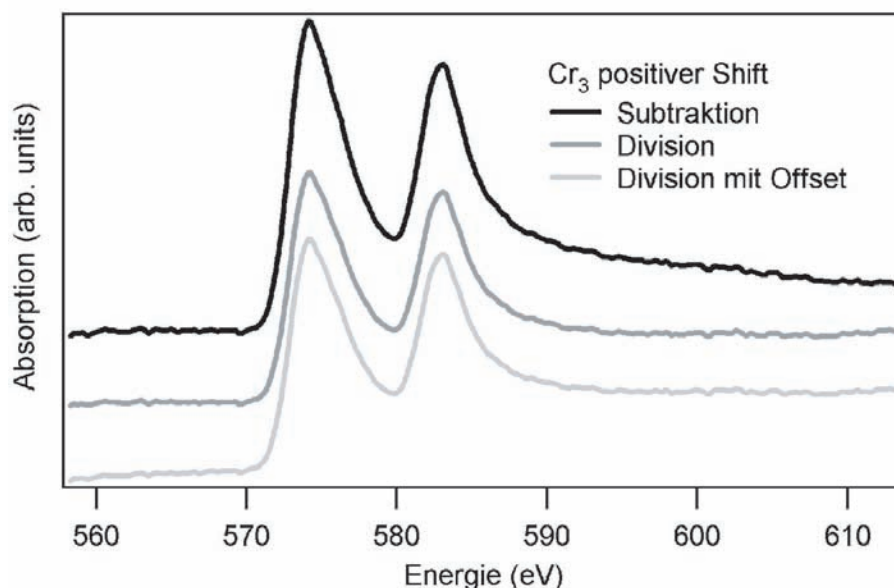
getrennt durchgeführt. Leider haben die Hintergrundspektren der TEY Messungen nicht viel mit dem Hintergrund in den Clusterspektren zu tun, daher wird zur Hintergrundkorrektur der TEY Messungen eine Gerade im Bereich vor der  $2p_{3/2}$  Absorption gefittet und als Hintergrundspektrum verwendet.

Die schlechtere Statistik der  $\text{Cr}_N/\text{Ni}$  Clusterspektren gegenüber den  $\text{Cr}_N/\text{Fe}$  Messungen liegt in einem geänderten experimentellen Aufbau der TEY Messungen. Für die  $\text{Cr}_N/\text{Ni}$  Messungen wurde der Strom mit einem Keithley Stromverstärker gemessen, für die  $\text{Cr}_N/\text{Fe}$  Messungen wurde ein Verstärker, auf den ein Strom-Frequenz Wandler folgt verwendet (siehe Kapitel 4). Der Keithley Stromverstärker hatte offensichtlich ein großes Rauschen auf dem Eingangskanal.

Die Spin-Bahn-Aufspaltung ist für Chrom nicht mehr ausreichend, um die Beiträge der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Maxima zu trennen. Um einen möglichen versteckten Beitrag zum Dichroismus im Bereich des Überlapps zu finden, werden die spin-bahnaufgespaltenen  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Maxima mit jeweils drei Gaussprofilen gefittet, um die Beiträge der beiden Maxima im Differenzspektrum, insbesondere im Bereich des Überlapps der Maxima, zu bestimmen. Es zeigt sich, dass sich die Maxima gut mit drei Gaussprofilen annähern lassen, da im Dichroismus drei Einzelbeiträge zu erkennen sind [58]. Um physikalisch sinnvolle Fits zu erhalten werden die folgenden Randbedingungen verwendet.

$$\begin{aligned} & \text{Gauss}(\text{Höhe}_{1/2}, \text{Position}_{1/2}, \text{Breite}_{1/2})_{1/2} = \\ & \text{Gauss}(a \cdot \text{Höhe}_{1/2}, b + \text{Position}_{1/2}, c \cdot \text{Breite}_{1/2})_{3/2} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Wie in Gleichung A.8 für eines der drei Gaussprofile pro Maximum beschrieben, ist das Maximum des  $2p_{3/2}$  Maximums gegenüber dem Maximum der  $2p_{1/2}$  Resonanz um  $b$  verschoben, die Höhe mit dem Faktor  $a$  und die Linienbreite mit dem Faktor  $c$  skaliert. Diese Zusammenhänge zwischen den  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Maxima gelten für



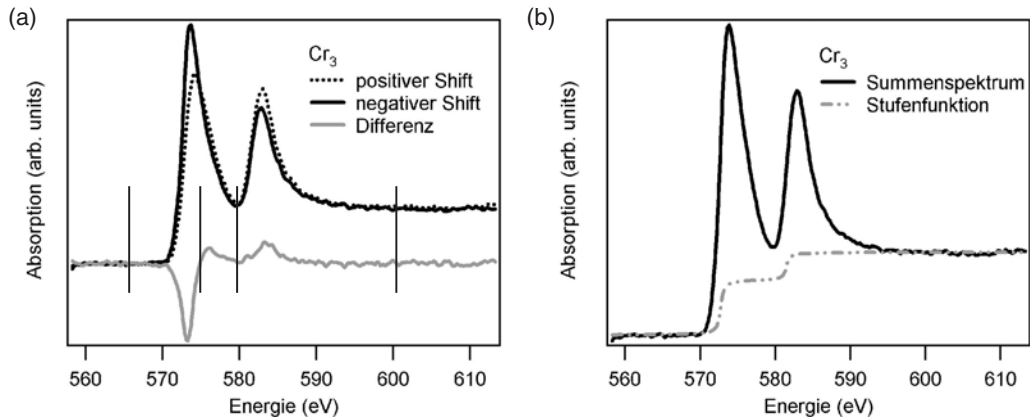
**Abbildung A.9:** Absorptionsspektren gemessen mit positivem Shift von  $\text{Cr}_3$  Cluster für die verschiedenen Auswertungen.

jedes der drei Einzelgaussprofile, die für die Fits der Maxima der Spektren benutzt wurden.

## A.5 Auswertung der $\text{Cr}_N/\text{Fe}/\text{Cu}(100)$ Spektren

Die Clusterproben für die Messungen an Chromclustern auf einem Eisensubstrat wurden wie in Abschnitt 4 beschrieben in situ erzeugt. Die Spektren, deren Auswertung in diesem Abschnitt erläutert werden soll sind dieselben, wie in Abschnitt A.3 der Auswertung der Summenspektren, nur werden weitere Größen aus den Spektren extrahiert, insbesondere die magnetischen Eigenschaften der Cluster. Daher ist diese Auswertung der Daten ähnlich der zuvor erläuterten Auswertung.

Im Unterschied zu voriger Auswertung werden die einzelnen Schritte der Auswertung hingegen für die Einzelspektren der jeweils genutzten Helizität, und nicht wie zuvor für die Summenspektren durchgeführt. Die Absorptionsspektren werden zur Normierung auf die einfallende Photonenintensität durch die Spektren des Refokussierspiegels dividiert. Die Chromabsorptionsstruktur in den Spektren des Refokussierspiegelstroms (siehe Abbildung A.4 auf Seite 160) wird zur Kalibration der Energieskala der Spektren verwendet. Spektren gleicher Photonhelizität einer Clusterpräparation werden für die weitere Auswertung aufaddiert. Hintergrundspektren, gemessen mit jeweils beiden Photonhelizitäten, werden genutzt, um den Einfluss der unterliegenden  $\text{Fe}/\text{Cu}(100)$  Schichten von den Clustereigenschaften im Spektrum zu trennen. Hierzu werden drei Hintergrundkorrekturen, wie bei der Auswertung der Summenspektren (siehe Abschnitt A.3), verwendet. D.h. die Hintergrundspektren werden subtrahiert, dividiert und dividiert mit einer Offsetkorrektur. In Abbildung A.10 sind Spektren von  $\text{Cr}_3$  Clustern für die drei Hintergrundkorrekturen abgebildet.

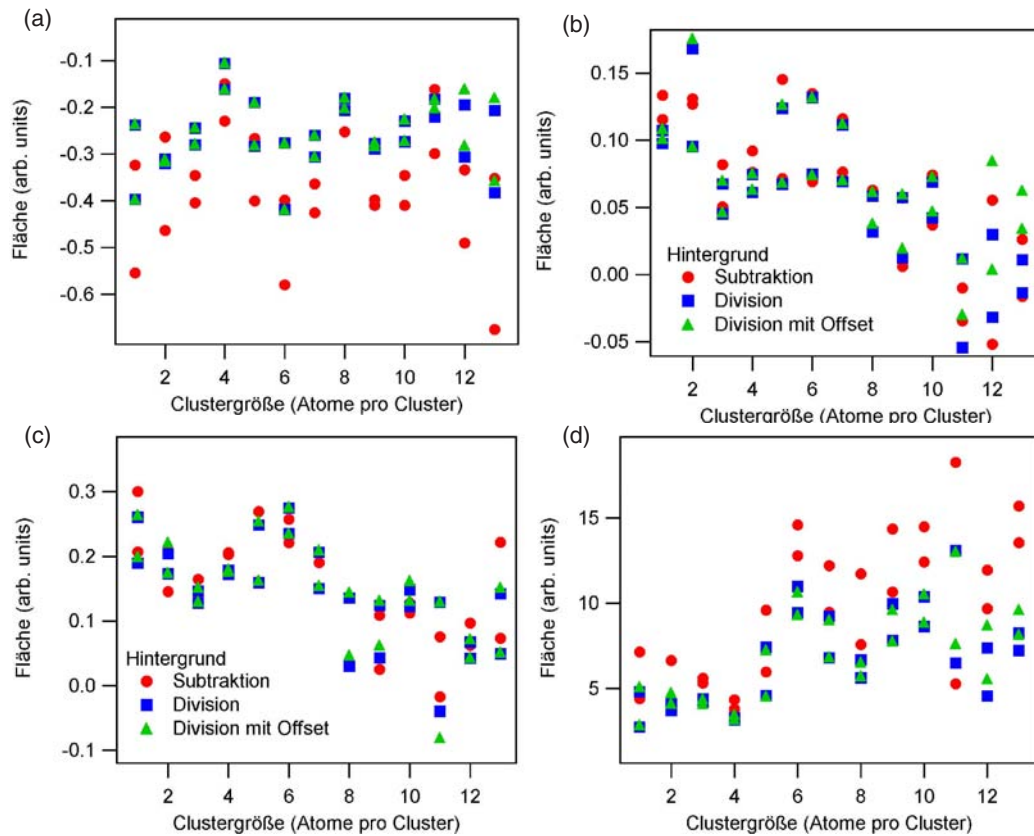


**Abbildung A.10:** Absorptionsspektren von Trimeren (a) Spektren zirkularer Photohelizität und das zugehörige Differenzspektrum. Vertikale Linien zeigen die Integrationsgrenzen der Flächenbestimmung. (b) Summenspektrum und Stufenfunktion

Man erkennt Unterschiede in den Untergründen der Spektren, insbesondere das Spektrum nach Hintergrundsubtraktion zeigt einen nicht idealen Verlauf des Untergrunds in den Clusterspektren. Abbildung A.8 zeigt die Parameter  $\alpha$  der Offsetkorrektur sämtlicher Präparationen der Spektren beider Helizitäten. Die aus den Spektren gewonnenen Werte werden für alle drei Auswertungen bestimmt und präsentiert. Die Werte der Hintergrunddivision sollten hierbei die zuverlässigsten Werte liefern (siehe auch Abschnitt A.1).

Zur weiteren Auswertung der Einzelspektren werden Differenz- und Summenspektren gebildet. Zur Korrektur von Drifts in den Summenspektren wird im Energiebereich von 560.3 bis 568.3eV eine Gerade gefittet und subtrahiert. Für Differenzspektren wurde die Gerade im Energiebereich bis 570eV und ab 591eV gefittet und subtrahiert. Zur Subtraktion von Beiträgen im Spektrum die nicht zum  $2p \rightarrow 3d$  Endzustand beitragen wird, wie zuvor erläutert (siehe Abschnitt A.1), eine Stufenfunktion erzeugt und subtrahiert. In Abbildung A.10(b) ist eine solche Stufenfunktion zusammen mit dem Summenspektrum einer  $\text{Cr}_3$  Präparation abgebildet.

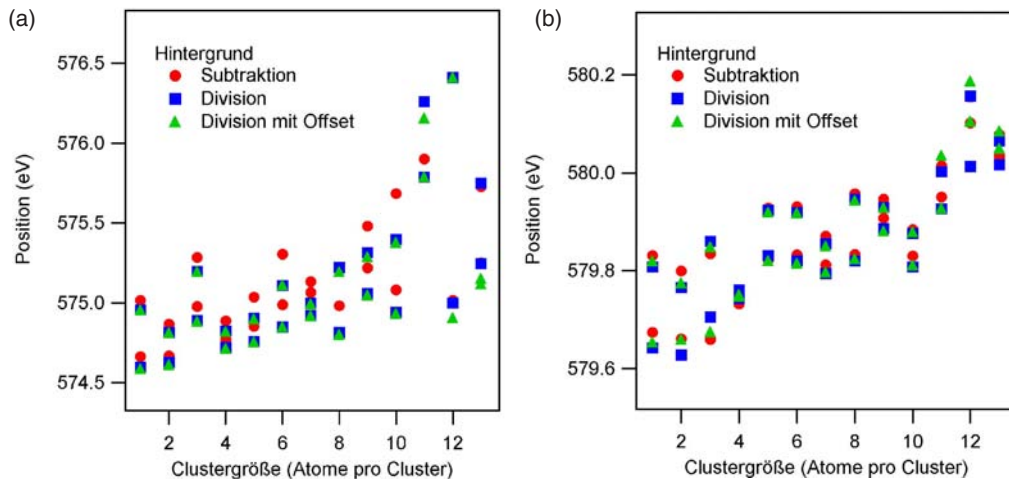
Zum Extrahieren der magnetischen Eigenschaften aus den Spektren werden die Flächen der Differenz- und Summenspektren für die  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Resonanzen separat bestimmt. Für diese Bestimmung der Flächen der einzelnen Beiträge in den Spektren werden die Integrationsgrenzen aus der Struktur der jeweiligen Spektren bestimmt, da wie bereits bei der Auswertung der Summenspektren gefunden die Positionen der Maxima in Abhängigkeit der Clustergröße schieben. Der Beitrag der  $2p_{3/2}$  Absorptionsresonanz zum Differenzspektrum wird hierzu in zwei Beiträge aufgespalten (siehe Abbildung 8.1(b) und Abbildung A.10 auf Seite 167): in einen Anteil mit positivem und in einen Anteil mit negativem Vorzeichen. Die Integrationsgrenzen die zur Flächenintegration dieser Beiträge verwendet werden, sind in Abbildung A.12(a) und (b) gezeigt. Die untere Integrationsgrenze des negativen Beitrags des  $2p_{3/2}$  Maximums wird für alle Spektren zu 566.3eV gesetzt. Für die obere Integrationsgrenze dieses Beitrags wird die Position des Nulldurchgangs bestimmt und genutzt. Dieser



**Abbildung A.11:** Flächen der Differenz- und Summenspektren (a) negativer Beitrag zum  $2p_{3/2}$  Maximum (b) positiver Beitrag zum  $2p_{3/2}$  Maximum (c)  $2p_{1/2}$  Maximum (d) beider Beiträge zum Summenspektrum nach Stufenabzug. Sämtliche Flächen sind für die Hintergrundkorrekturen Subtraktion, Division und Division mit Offset angegeben.

ist gleichzeitig die untere Integrationsgrenze des positiven Beitrags im Differenzspektrum. Da die  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Kante aufgrund der kleinen Spin-Bahn-Aufspaltung überlappen, wird zur Trennung der Flächen der  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$  Resonanzen das Minimum zwischen den beiden Maxima in den Summenspektren bestimmt und als Integrationsgrenze in den Differenz- und Summenspektren des positiven Beitrags der  $2p_{3/2}$  Resonanz und des  $2p_{1/2}$  Beitrags verwendet. Die obere Integrationsgrenze der Flächen des  $2p_{1/2}$  Beitrags ist für sämtliche Spektren zu 600.3eV gesetzt.

Für die Anwendung der Summenregeln ist eine Trennung der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Beiträge nicht notwendig, da hierzu die Gesamtfläche  $2p_{3/2}+2p_{1/2}$  benötigt wird. Somit kann bei dieser Bestimmung ein Fehler bei der Trennung der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Beiträge vermieden werden. Die untere Integrationsgrenze wurde daher wie bei den Differenzspektren zu 566.3eV und die obere Integrationsgrenze zu 600.3eV gesetzt. In Abbildung A.11 sind sämtliche einzelnen bestimmten Flächen gegen die zugehörigen Clustergröße gezeichnet. Für den negativen  $2p_{3/2}$  Beitrag zu den Flächen in den Differenzspektren ist keine Korrelation mit der Clustergröße zu finden (Abb. A.11(a)), die positiven  $2p_{3/2}$  Beiträge sowie die  $2p_{1/2}$  Beiträge zeigen eine leichte Verringerung der



**Abbildung A.12:** Integrationsgrenzen für die einzelnen Clusterpräparationen (a) des Nulldurchgangs des  $2p_{3/2}$  Maximums (b) des Minimums zwischen den beiden Maxima.

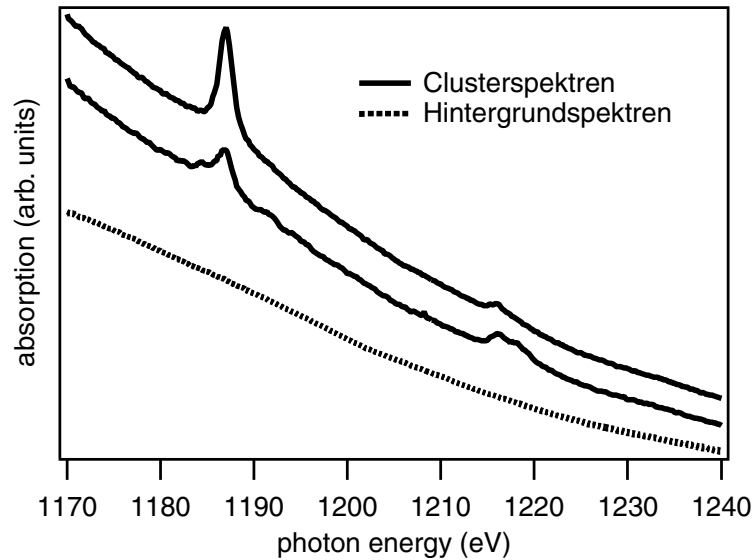
Flächen mit ansteigender Clustergröße (Abb. A.11(b) und (c)). Die Summenspektren zeigen einen Anstieg der Flächen mit steigender Clustergröße (Abb. A.11(d)). Dieses Verhalten kann durch die Fokussierungseigenschaften der Clusterquelle während der Clusterdeposition erklärt werden. Cluster mit einer großen Masse lassen sich besser fokussieren als Cluster mit einer Kleinen, und die beobachtete Änderung der Gesamtflächen der Summenspektren reflektieren daher eine Änderung der Clusterdichte auf der Probenoberfläche.

Der Einfluss einer Änderung des Untergrunds in den Differenz- und Summenspektren wird durch das Fitten von Polynomen  $n$ -ter Ordnung ( $n=3..8$ ) und anschließendem Subtrahieren simuliert. Nach dem Fitten und Subtrahieren der möglichen Untergründe in den Spektren werden wie zuvor die Flächen der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Resonanzen der Differenz- und Summenspektren bestimmt. Der Einfluss des Untergrunds ergibt eine Streuung in den Werten der Flächen, die mit der Streuung der Werte der unterschiedlichen Hintergrundkorrekturen vergleichbar ist. Das bedeutet, der Einfluss von Änderungen im Untergrund der Spektren kann durch die Streuung der Werte in den verschiedenen Auswertungen beschrieben werden. Um diese Streuung der Werte zu veranschaulichen, sind in der Präsentation der Ergebnisse die Werte der drei Hintergrundkorrekturen in den Graphen eingezeichnet.

## A.6 Auswertung der $Gd_n/Fe/Cu(100)$ Spektren

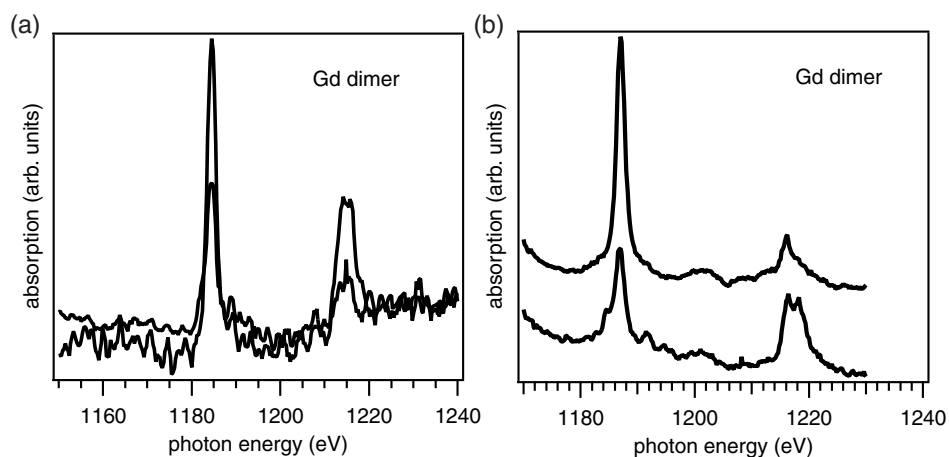
Die Spektren der Gadoliniumcluster wurden in zwei Messzeiten gemessen. Im Unterschied zu den bisher in der Appendix erläuterten Auswertungen, wurden an den Gadoliniumclustern jeweils zwei Übergänge gemessen, der  $4d \rightarrow 4f$  sowie der  $3d \rightarrow 4f$  Übergang, um detaillierte Informationen über die elektronische Struktur zu erhalten. Die Spektren der  $3d \rightarrow 4f$  Resonanzen wurden hierbei an zwei unterschiedlichen Strahlrohren, UE56/1-PGM und UE52-SGM, bei BESSY II gemessen. Wie zuvor wurden diese Absorptionsmessungen im TEY durchgeführt. Zunächst zur Auswer-





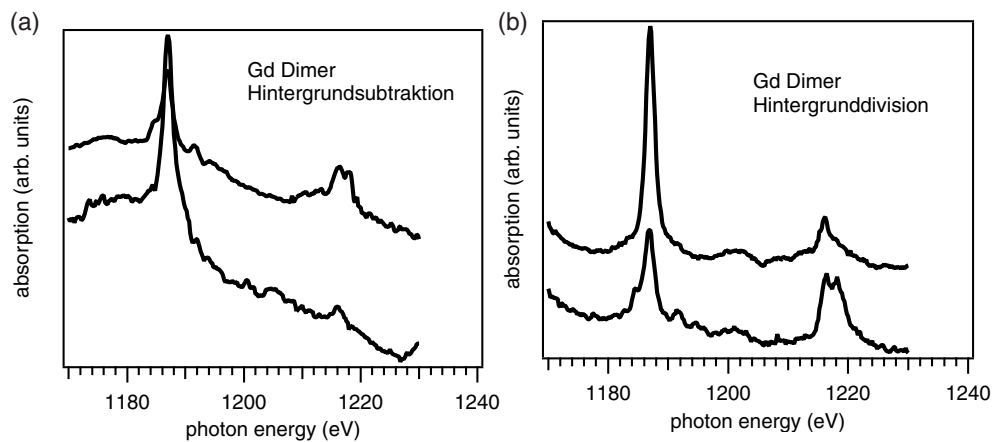
**Abbildung A.13:** XMCD Spektren der Gadolinium  $3d \rightarrow 4f$  Anregung. Gemessene Hintergrundspektren sind mit  $\cdots$  gezeichnet.

tung der  $3d \rightarrow 4f$  Spektren: Die Spektren werden in die Auswertsoftware IGOR PRO eingelesen. Die Spektren der ersten Messzeit an UE56/1-PGM wurden mit einer Schrittweite von 300meV, einer Zählzeit von 4s pro Messpunkt gemessen. Die Energieauflösung des Strahlrohres wurde, wie die Schrittweite, auf 300meV eingestellt. Da sich herausstellt, dass die Hintergrundkorrektur durch Subtraktion nicht geeignet ist (siehe auch Abschnitt A.1), werden die TEY Spektren durch Hintergrundspektren dividiert. Zur Verbesserung des Signal zu Rausch Verhältnisses werden die Hintergrundspektren gefittet, und die Fits zur Normierung genutzt. Anschließend werden



**Abbildung A.14:** XMCD Spektren von Gadolinium Dimeren gemessen an Strahlrohr (a) UE56/1-PGM (b) UE52-SGM. Die Änderung des Signal zu Rausch Verhältnisses kann der Änderung des Photonenflusses zugeordnet werden.

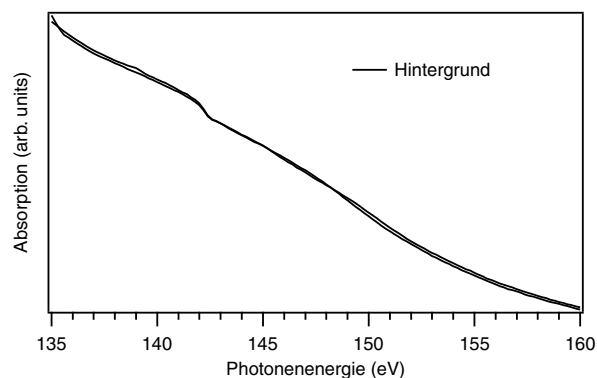




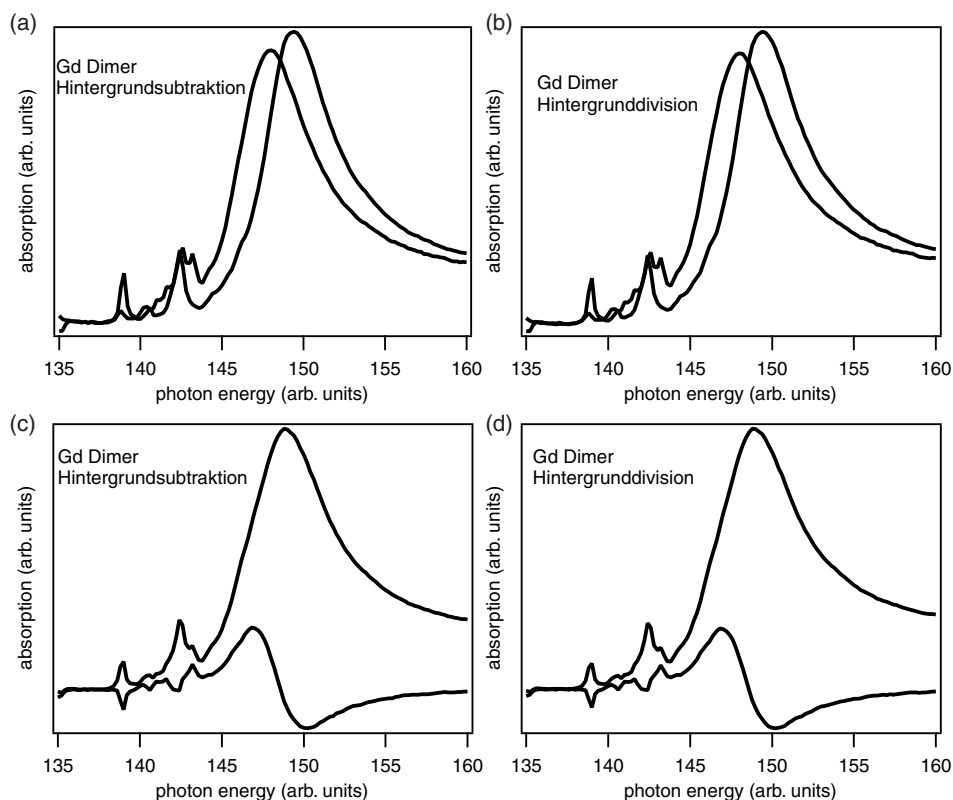
**Abbildung A.15:** XMCD Spektren von Gd Dimeren. (a) nach Hintergrundsubtraktion (b) nach Hintergrunddivision.

Differenz- und Summenspektren gebildet. Summenregeln werden auf diese Spektren nicht angewendet, da die Hintergrundkorrektur und insbesondere die Subtraktion einer Stufenfunktion bei den vorliegenden Daten nicht gelingt. Dennoch können mit Hilfe eines sorgfältigen Vergleichs der Spektren einzelner Präparationen Rückschlüsse auf die magnetischen Eigenschaften gezogen werden, insbesondere im Vergleich der verschiedenen Cluster.

Da an dem Strahlrohr UE52-SGM im Energiebereich der  $3d \rightarrow 4f$  Resonanzen der Photonenfluss signifikant höher ist, wurden diese Spektren in einer weiteren Messzeit an diesem reproduziert. Die Spektren wurden mit einer Schrittweite von 200meV und einer Zählzeit von 3s pro Datenpunkt im Energiebereich von 1170 bis 1240eV erneut präpariert und gemessen. Die Auswertung der Daten wird wie bereits bei den früheren Messungen durchgeführt: Normierung auf, erneut gemessene, Hintergrundspektren, und anschließendes Bilden von Differenz- und Summenspektren. Abbildung A.14 zeigt XMCD Spektren von Dimeren aus beiden Messzeiten. Die Verbesserung



**Abbildung A.16:** Hintergrundspektren der clusterfreien Eisenoberfläche im Energiebereich des  $4d \rightarrow 4f$  Übergangs, gemessen mit beiden Photonhelizitäten.



**Abbildung A.17:** Gadolinium  $4d \rightarrow 4f$  XMCD Spektren nach (a) nach Hintergrundsubtraktion (b) nach Hintergrunddivision einer Dimer Präparation. In (c) und (d) sind die zugehörigen Differenz- und Summenspektren eingezeichnet.

der Statistik ist deutlich zu erkennen. Daher sind im Ergebnisteil (Kapitel 9) nur Spektren der Messung an Strahlrohr UE52-SGM gezeigt, da diese deutlich aussagekräftiger sind. In Abbildung A.15 sind XMCD Spektren nach Hintergrundsubtraktion A.15(a) und Hintergrunddivision A.15(b) zu sehen. Hierbei ist ersichtlich, dass die beiden Hintergrundkorrekturen keinen nennenswerten Unterschied liefern und daher werden im Ergebnisteil in Kapitel 9 die Ergebnisse nach Hintergrunddivision gezeigt und diskutiert. Anschließend werden Differenz und Summenspektren gebildet.

Die Auswertung der  $4d \rightarrow 4f$  XMCD Spektren wird wie nachfolgend erläutert durchgeführt; die Spektren wurden in einer Messzeit an Strahlrohr UE56/1-PGM gemessen. Da in diesem Energiebereich ausreichend Photonenfluss vorhanden ist, sind die Messungen mit vergleichbar großem Signal zu Rausch Verhältnis gemessen worden, wie aus den nachfolgenden Abbildungen klar ersichtlich ist. Die Spektren wurden mit einer Schrittweite von 200meV bei einer Auflösung der einfallenden Strahlung von ebenfalls 200meV und einer Messdauer von 3s pro Datenpunkt gemessen und die Spektren der beiden Helizitäten wurden bei jeder Präparation zweimal gemessen. Die Spektren werden zur Normierung auf die einfallende Photonenintensität durch die Spektren der Referenz Refokussierspiegel dividiert (siehe Abschnitt A.1). Zur Hintergrundkorrektur werden die gemessenen Hintergrundspektren, siehe Abbildung A.16, genutzt. Der Hintergrund der Clusterspektren wird, wie in den Abschnitten zuvor

ausführlich diskutiert, auf zwei Arten korrigiert: Durch Subtraktion und Division. Vor der Hintergrundkorrektur werden Spektren gleicher Helizität einer Präparation aufaddiert. Ebenso wird eine Gerade im Vorpeakbereich (im Bereich von 136 bis 138eV) gefittet und subtrahiert. Abbildung A.17 zeigt Absorptionsspektren nach (a) Subtraktion und (b) Division. Durch Subtraktion und Addition der XMCD Spektren werden Differenz- und Summenspektren erzeugt. Abbildung A.17(c) und (d) zeigt beispielhaft die Differenz- und Summenspektren dieser Dimere. Qualitativ ist kein Unterschied in den Spektren nach Hintergrundsubtraktion und Division zu beobachten. Um mögliche Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften der Cluster sichtbar zu machen, wird aus den Differenz- und Summenspektren der normierte Dichroismus bestimmt. Hierzu werden die Differenzspektren durch die Summenspektren dividiert. Um den Einfluss unterschiedlicher Magnetisierungen des Eisensubstrats zu verringern sowie die relative Vergleichbarkeit zu erhöhen werden die Spektren des normierten Dichroismus an einer Stelle, in diesem Fall bei einer Energie von 146.2eV, auf eins normiert. Diese Spektren sind in Kapitel 9 dargestellt.



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Änderung einer physikalischen Eigenschaft $\chi(n)$ in Abhängigkeit der Clustergröße $n$ . Im Bereich der kleinen Cluster dominieren Quanteneffekte die physikalischen Eigenschaften. [75] . . . . .	4
2.1	Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der äußeren Orbitale, welche die starke Lokalisierung der 4f Zustände zeigt. Die gestrichelte Kurve repräsentiert die 4f Ladung eines Nächst-Nachbar-Gadoliniumatoms. [53] . . . . .	8
2.2	Schematische Darstellung der indirekten Kopplung zweier lokalisierter Momente über die oszillatorische RKKY-Austauschkopplung. . . . .	9
2.3	Chrom Absorptionsspektrum von freien Atomen von Arp et al. [9] und von Festkörper von Fink et al. [51]. . . . .	10
2.4	Ergebnisse der Rechnungen nichtkollinearer Cr Momente deponiert auf einer gestuften Fe(001) Oberfläche von Robles et al. [140]. Der Übergang von einer Cr Bedeckung einer Monolage (a) hin einer Bedeckung von zwei Monolagen (e) ist gezeigt. . . . .	13
2.5	Auf die einzelnen Lagen projizierte magnetische Spinmomente von Ni-Cr Grenzflächen. In Klammern sind die Orientierung der Grenzfläche sowie die Gitterkonstante angezeigt. [115] . . . . .	15
2.6	Geometrische und magnetische Strukturen der energetisch günstigsten Konfigurationen der $Cr_N$ ( $N=3,4,5,6$ ) Cluster. Die lokalen Momente und deren Stärke sind durch die Pfeile markiert. Die Abstände der einzelnen Atome sind eingezeichnet. [78] . . . . .	17
2.7	Dreidimensionale Abbildung der $Cr_N$ ( $N=3,4,5$ ) Cluster. Pfeile stehen für die Richtung und die Stärke der lokalen magnetischen Momente. [66]	18
2.8	Magnetische Momente der Cluster pro Atom. Werte wurden aus Pizzagalli et al. [132] und Alvarado et al. [4] extrahiert. . . . .	19
2.9	DOS der dreidimensionalen Chromcluster eingebettet in einem Fe(100) Substrat. [4] . . . . .	20
2.10	Spinaufgelöste Zustandsdichte des Valenzbands von auf einem Eisen-(a)-(c) und einem Nickelsubstrat (d)-(e) aufgebrachten Chromatome. Die jeweiligen Graphen unterscheiden sich in der Position der Chromatome: (a) und (d) sind auf der Oberfläche adsorbiert, (b) und (e) in die Oberfläche integriert, (c) im Festkörper. [116] . . . . .	21

2.11 Lokale magnetische Momente der auf (001) Eisen, Nickel und Kupfer adsorbierten 3d-Übergangsmetalle. [117] . . . . .	23
2.12 3d Adatome koppeln bis einschließlich Chrom antiferromagnetisch an Nickel, die Restlichen ferromagnetisch. Die magnetischen Konfigurationen mit dem höchsten Oberflächenmoment des Nickels sind am stabilsten. Man erkennt nur einen verschwindenden Unterschied im magnetischen Moment zwischen der ferro- und antiferromagnetisch koppelnden Phase im magnetischen Moment des Chrom Adatoms. [96]	24
2.13 Ergebnisse der kollinearen KKR Rechnungen von Lounis et al. [96] für (a) Chrom Dimer (c) Mn Dimer. Ergebnisse der nichtkollinearen KKR Rechnungen sind in (b) Chrom Dimer (d) Mn Dimer abgebildet. (e) Mögliche Strukturen deponierter Chrom Dimere. . . . .	25
2.14 Ergebnisse der nichtkollinearen KKR Rechnungen von Lounis et al. für (a) Chrom (b) und (c) Mangan Trimere [96]. Chrom Trimere bevorzugen eine kollineare magnetische Struktur, im Gegensatz zu Mangan Trimeren. . . . .	26
2.15 Mittlere magnetische Momente pro d-Lochzustand der $Cr_N$ Cluster. Ergebnisse der Rechnungen von Lounis et al. [96] . . . . .	27
2.16 Zahl der d-Löcher der auf einem Eisensubstrat deponierten Chromcluster. [96] . . . . .	28
2.17 Magnetische Momente freier Gadoliniumcluster nach Douglass et al. [36]. Für deren Bestimmung wurde ein „locked moment“ Verhalten angenommen, welches aus den Ablenkungsprofilen nahe liegend ist. Die Momente sind für verschiedene (Vibrations-) Temperaturen angegeben.	30
2.18 Mittlere magnetische Momente pro Atom (normiert auf das Intrinsische) in Funktion des Parameters $\gamma = K/J$ ( $K =$ Nächst-Nachbar-Kopplung, $J =$ Nachbar-Kopplung) [127] eines freien $Gd_{13}$ Clusters. .	31
2.19 Schematische „spin-up“ und „spin-down“ Zustandsdichte einer RE-TM Probe. Der Grad der Hybridisierung unterscheidet sich für die beiden Orientierungen der Spins. [110] . . . . .	32
2.20 (a) Europium und (b) Gadolinium 3d $\rightarrow$ 4f Absorptionsspektren. Rechnungen sowie Messungen der zugehörigen Festkörper sind gezeigt. [171]	33
2.21 Ergebnisse von 4d $\rightarrow$ 4f XMCD Messungen an dünnen Gadoliniumschichten [157]. Die Ergebnisse der Rechnungen von freien Atomen ist im unteren Teil gezeigt. . . . .	34
2.22 Ergebnisse der Rechnungen (a) Europium (b) Gadolinium von Ogasawara et al. [122] der 4d $\rightarrow$ 4f Anregung. Messungen der (c) Europium (d) Gadolinium 4d $\rightarrow$ 4f Resonanzen von Muto et al. [111]. . . . .	35
3.1 Schema der Rumpfniveau Anregung in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermienergie $E_F$ . Für die Valenzbandstruktur wurde die des bcc Chrom Festkörpers aus [41] verwendet. Es ist schematisch ein typischer Absorptionsprozess und der nachfolgende Augerzerfall visualisiert. . .	38

3.2	Absorptionsspektren der $L_{2,3}$ Kanten von 3d- Übergangsmetallen. Die Kantensprünge sind zum Vergleich auf eins normiert und die gestrichelten Linien veranschaulichen die Änderung der Spin-Bahn-Aufspaltung für die verschiedenen Elemente. [148] . . . . .	40
3.3	Übersicht über den Absorptionsprozess in unbesetzte austauschungsge-spaltene Valenzzustände von Elektronen mit präferierter Spinrichtung am Beispiel der 3d-Übergangsmetallserie. . . . .	42
3.4	MCD Spektren freier polarisierter Chromatome [135]. Gepunktete Li-nien sind experimentelle Spektren, durchgezogene Linien Rechnungen. Das untere Spektrum ist das Ergebnis des MCD, die Obere das Spek-trum unpolarisierter Atome. Eine große Ähnlichkeit mit festkörperähn-lichen Spektren dünner Schichten und Nanostrukturen ist offensichtlich.	49
4.1	Experimenteller Aufbau. Die drei Teile der Kammer sind in der sche-matischen Zeichnung ersichtlich: die Sputterkammer der Clustererzeu-gung, der Magnet zur Trennung der Clustergrößen sowie die Spektro-skopiekammer, in der die Messungen durchgeführt werden. . . . .	52
4.2	Schematischer Aufbau der Spektroskopiekammer. . . . .	53
4.3	Experimenteller Aufbau zur Messung des Probenstroms am Synchrotron.	55
4.4	Winkelverteilung der ausgelösten Partikel für verschiedene Metallo-berflächen und Auftreffwinkel der Argonionen. [67] . . . . .	56
4.5	Ausbeute von $Ag_N$ Clustern nach Erzeugung durch Sputtern und Nachionisieren mit Laserlicht der Wellenlängen $\lambda$ . [198] . . . . .	57
4.6	Ionisationswahrscheinlichkeit während des Sputterprozesses für Silber-cluster. [159] . . . . .	58
4.7	Beiträge zu der kinetischen sowie inneren Energie der Cluster. (a) [196] (b) [195] (c) [195]. . . . .	59
4.8	Ergebnisse von Kerr Messungen der magnetischen Eigenschaften von Fe/Cu(100) Schichten. (a) Ergebnisse von Schichten gewachsen bei 90K. Die Messpunkte, die mit gefüllten Kreisen abgebildet sind stehen für normale Magnetisierungsrichtung und die offenen Kreise für par-allele Magnetisierung [2]. (b) Ergebnisse von Schichten gewachsen bei Raumtemperatur. Region I und II zeigen eine Magnetisierung senk-recht zur Probenoberfläche, Region III eine Magnetisierung parallel zur Probenoberfläche [172]. . . . .	64
4.9	Modell der Spindichtewellen in einem 8ML dicken Fe/Cu(100) Film, der bei Raumtemperatur aufgewachsen wurde. Die Grenzfläche zum Substrat ist am unteren Ende der Abbildung. Bild wurde [6] entnommen.	65
4.10	$L_3/L_2$ Höhenverhältnis $a/b$ der Summenspektren von Fe/Co(100) Schich-ten in Abhängigkeit der Schichtdicke [150]. Beim Übergang von Region I nach Region II ändert sich das Verhältnis. . . . .	66
4.11	Oberflächenrauigkeit nach Giergiel et al. [57]. Die TT Schichten zeigen im Bereich 4-5ML eine erhöhte Rauigkeit. . . . .	67

4.12	STM Aufnahmen einer (a) 6ML TT Eisenschicht, die bis 300K aufgeheizt wurde [102] (b) 5ML RT Eisenschicht [57] (c) 5ML TT Eisenschicht, die bis 300K aufgeheizt wurde [57]. . . . .	68
4.13	Thermisch induzierter Übergang der Magnetisierungsrichtung. (a)-(c) Änderung der kritischen Temperatur mit der Schichtdicke. Oberhalb 4.3ML ist der Übergang nicht reversibel. [129]. . . . .	68
4.14	Die XPS Cu $2p_{3/2}$ Signalhöhe ist in Abhängigkeit der Schichtdicke gegen die Temperatur des Aufheizens bei der Probenpräparation bei 100K für verschiedene Schichtdicken abgebildet. Das XPS $2p_{3/2}$ Kupfersignal wird größer mit steigendem Kupferanteil in den Eisenschichten und Kupfer diffundiert an die Oberfläche. [162] . . . . .	69
4.15	(a) Hysteresekurven für eine Nickelmagnetisierung senkrecht zur Probenoberfläche (b) Koerzitivfeldstärke gegen die Schichtdicke. Bei 7ML ist der Übergang von paralleler zu senkrechter Magnetisierung. Ein starker Anstieg ist bei 13ML zu sehen. Oberhalb 37ML beginnt der Übergang von senkrechter hin zu paralleler Magnetisierung. (c) Normierter Dichroismus der Nickelschichten aus XMCD Messungen gegen die Schichtdicke. Bilder aus [121] . . . . .	70
4.16	Übersicht über die im Text beschriebenen Präparationsschritte. Die Nummern zeigen die Reihenfolge der Einzelschritte auf. . . . .	74
5.1	Potentialdiagramm für Xenon absorbiert auf zwei unterschiedlichen Metalloberflächen 1 und 2. Die Differenz zwischen Fermi- ( $E_F$ ) und Vakuumenergie ( $E_{V_{1,2}}$ ) ist die Austrittsarbeit $\varphi_{1,2}$ . Aus diesem Schema ist die Gleichheit der Differenz der Austrittsarbeiten mit der Differenz der Rumpflochbindungsenergien direkt ersichtlich. [60] . . . . .	78
5.2	XPS Spektrum einer Argonschicht gemessen bei einer Anregungsenergie von 500eV für eine Cr <sub>9</sub> Präparation. Man erkennt die spin-bahnaufgespaltenen 2p Rumpfniveaus. Die Beiträge der Monolage und Multilagen sind klar ersichtlich und trennbar. . . . .	79
5.3	(a) NEXAFS Spektrum von Argonmultilagen ( $> 50ML$ ). Oberflächen und Festkörperbeiträge zum Spektrum lassen die Schichtdicken grob abschätzen. TEY und PEY Spektren sind in der Abbildung zu sehen. Maxima, die mit Großbuchstaben (z.B. A1) benannt werden, gehören zu Festkörperähnlichen Resonanzen, Maxima mit Kleinbuchstaben (z.B. a1) können Resonanzen an der Oberfläche zugeordnet werden. Label mit Index g sind die zugehörigen Positionen der Resonanzen freier Atome. [199] (b) Argon 2p XAS Spektren eines dünnen Argonfilm. . . . .	80
5.4	Massenspektrum von Chromclustern. Details sind in [84] zu finden. . .	81
5.5	Massenspektrum von Gadolinium. . . . .	82



5.6	XPS Spektrum bei Anregungsenergie von 1253.6eV (Mg $K_{\alpha}$ ). Das Spektrum eines gereinigten Cu-Kristalls sowie die Spektren nach Aufdampfen von 100s und 200s Eisen sind eingezeichnet. Die einzelnen Maxima sind elektronischen Übergängen zugeordnet. . . . .	83
5.7	Spektrum eines gereinigten Cu-Kristalls sowie die Spektren nach Aufdampfen von 100s und 200s Eisen sind eingezeichnet. Die Zustände des 3s, 3p und Valenzbands sind für Fe und Cu klar ersichtlich. . . . .	84
5.8	Fe/Cu Verhältnis der Flächen von (a) der 2p Elektronen und (b) der Augerelektronen. . . . .	85
5.9	(a) Verhältnis der Ni $L_{2,3}$ zu Cu $L_{2,3}$ Kantensprünge in Funktion der Verdampfungszeit des Nickels (b) Offene Kreise (Cu) und geschlossene Kreise (Ni) geben die integrierten Intensitäten von Maxima in den CO Thermodesorptionsspektren verschiedener Ni-Verdampfungszeiten an. Horizontale Linien geben die Sättigungswerte an. Diese Ergebnisse wurden [114] entnommen. . . . .	86
5.10	(a) XMCD Spektren der ultradünnen Eisenschichten auf Cu(100). Das zugehörige Differenzspektren sind ebenfalls eingezeichnet. (b) Summenspektrum einer Fe Schicht. Die zugehörige Stufenfunktion ist eingezeichnet. (c) Hintergrundspektren der sauberen Cu(100) Oberfläche im Energiebereich der Eisenabsorption. Man sieht eine Restkontamination Eisen an der Kupferoberfläche. . . . .	87
5.11	(a) Normierter Dichroismus der Eisen $2p_{3/2}$ Absorptionsmaxima in Abhängigkeit der Clustergröße der zugehörigen Chromcluster (b) Magnetische Spin- und Bahnmomente der Eisenschichten gegen die Größe der zugehörigen Cluster. . . . .	89
5.12	$L_3/L_2$ Verhältnis der Summenspektren gegen (a) Spinmomente (b) Bahnmomente. . . . .	91
5.13	(a) Dichroismus einer Ni Schicht. (b) Summenspektrum einer Ni Schicht. Die zugehörige Stufenfunktion ist eingezeichnet. . . . .	93
6.1	Summenspektren ausgewählter Größen der Chromcluster. Vertikale Linien zur sind zur Veranschaulichung eingezeichnet. . . . .	98
6.2	Maximapositionen Absorptionsspektren: (a) Maxima der $2p_{3/2}$ Kante (b) Maxima der $2p_{1/2}$ Kante. Durchgezogene Linien sind als Leitlinien für die Augen gedacht. . . . .	99
6.3	XAS Spektren der $Cr_N/Ru(001)$ Cluster. Ergebnisse von Lau et al. [85].	101
6.4	Änderung der Peakform mit der Clustergröße für verschiedene Spektren. Die Spektren wurden auf eine Höhe von eins normiert und die Energieskala so variiert, dass sich die ansteigenden Flanken an derselben Position befinden. . . . .	102
6.5	FWHM Linienbreite der 3/2 Linie in Abhängigkeit der Clustergröße. Die Streuung der Werte für die verschiedenen Auswertungen ist ein Mass für den Fehler. . . . .	103

6.6	Mögliche Struktur eines $\text{Cr}_4$ Clusters, der pseudomorph auf einer fcc Fe Oberfläche deponiert wurde. . . . .	104
6.7	Differenz der Maximapositionen der $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ Absorption. Durchgezogene Linie ist als Leitlinie für die Augen gedacht. . . . .	107
6.8	Oszillatorstärke in Abhängigkeit der Clustergröße für (a) Hintergrundabzug (b) Hintergrunddivision (c) Hintergrunddivision mit Offsetkorrektur. . . . .	108
7.1	PEY Absorptionsspektren von Chromatomen deponiert auf einer senkrecht zur Oberfläche magnetisierten Nickeloberfläche. XA Spektren gemessen mit zirkularer Helizität der Photonen sowie das zugehörige Differenzspektrum sind eingezeichnet. . . . .	112
7.2	PEY Absorptions- und die zugehörigen Differenzspektren von Chrom Dimeren deponiert auf einer senkrecht zur Oberfläche magnetisierten Nickeloberfläche. Das Differenzspektrum zeigt hierbei keinen Beitrag zum Dichroismus. . . . .	113
7.3	PEY Absorptionsspektren der Chrom Trimere auf einer senkrecht zur Oberfläche magnetisierten Nickeloberfläche. Das Differenzspektrum zeigt keinen Beitrag zum Dichroismus. . . . .	114
7.4	Summenspektren der $2p_{3/2}$ Absorption der verschiedenen Clustergrößen. Die Spektren der Cluster zeigen hierbei eine Änderung der Peakform und der Linienbreite mit der Clustergröße. . . . .	115
7.5	Monomer XMCD Spektren und Fits der separat gefitteten $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ Absorptionsmaxima. Die XMCD Spektrum wurden im TEY gemessen. Kein versteckter Beitrag zum Dichroismus ist vorhanden. . . . .	116
7.6	Ergebnisse der Rechnungen von Lounis et al. [96], welche nichtkollineare Momente beinhalten. (a) Dimer (b) Trimer. Der Trimer zeigt in den Rechnungen welche nichtkollineare Anordnungen der atomaren Momente beinhalten eine kollineare Anordnung dieser. . . . .	119
8.1	(a) XMCD Spektren der Eisenschicht (b) XMCD Spektren von $\text{Cr}_3$ Clustern. Eine antiferromagnetische Kopplung der Clustermomente an die Momente der Eisenschicht wird beobachtet. . . . .	122
8.2	Differenzspektren für einiger der Clustergrößen. Spektren nach Hintergrunddivision sind gezeichnet. . . . .	123
8.3	(a) Normierter Dichroismus des negatives Beitrags zur $2p_{3/2}$ Asymmetrie (b) Positiver Beitrag zur $2p_{3/2}$ Asymmetrie (c) Normierter Dichroismus der $2p_{1/2}$ Asymmetrie in Abhängigkeit der Clustergröße. . . . .	124
8.4	Magnetische Momente aus der Anwendung der XMCD Summenregeln (a) Spinmomente (b) Bahnmomente (c) Gesamtmomente. Die Ergebnisse unterschiedlicher Hintergrundkorrekturen sind eingezeichnet. Zur Erläuterung siehe Kapitel A. . . . .	126

8.5	(a) Spinmomente der Eisenschichten für die jeweiligen Clusterpräparationen (b) Ausgefüllte Quadrate: Spinmomente der Cluster nach den Summenregeln. Ausgefüllte Dreiecke: Spinmomente der Cluster normiert auf die Spinmomente der zugehörigen Eisenschichten. . . . .	128
8.6	Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten. . . . .	134
8.7	Korrigierte Werte der Spinmomente der Chromcluster. Der Korrekturfaktor, der in Abschnitt 3.2 erläutert wurde, ist verwendet worden. . . . .	135
8.8	Energiepositionen der Maxima der XMCD Spektren der $2p_{3/2}$ Resonanz gemessen mit (a) negativem (b) positivem Undulatorshift sowie der $2p_{1/2}$ Resonanz gemessen mit (c) negativem (d) positivem Undulatorshift. . . . .	136
9.1	XMCD-Spektren von GdO. Die zugehörigen Differenz- und Summenspektren wurden hinzugefügt. Details der Auswertung sind in Anhang A erläutert. . . . .	140
9.2	(a) Differenz- und (b) Summenspektren der Gd, GdO, Gd <sub>2</sub> und Gd <sub>2</sub> O. Um die Vergleichbarkeit der Proben untereinander zu erhöhen werden die Höhen der M <sub>5</sub> Maxima der Differenz- und Summenspektren jeweils auf eins normiert. . . . .	141
9.3	Ergebnisse der Hartree-Fock Rechnungen der freien Gd <sup>3+</sup> Atome. Differenz- und Summenspektren sind gezeigt. . . . .	142
9.4	(a) $4d \rightarrow 4f$ Röntgenabsorptionsspektren gemessen mit zirkular polarisierten Photonen (XMCD) von Gadolinium Monomeren. (b) Zugehörige Differenz- und Summenspektren. Die Zuordnung der Multipletts ist von Starke et al. [157] entnommen. . . . .	144
9.5	Normierter Dichroismus von (a) Gadolinium Monomeren und den Monoxiden (b) Gadolinium Dimer und den Monoxiden . . . . .	145
9.6	Mittelwerte der Spektren des normierten Dichroismus des Monomers und Dimers. Festkörper und Theoriespektren von Starke et al. [157] sind beigefügt. Zur Visualisierung der relativen Änderungen der Intensitäten, wurden alle Spektren bei einer willkürlich gewählten Photonenenergie von 146.6eV auf eins normiert. . . . .	146
A.1	Summenspektrum von Chrom Clustern vor und nach Stufenabzug sowie die zugehörige Stufenfunktion. . . . .	156
A.2	Röntgenabsorptionsspektrum einer sauberen Cu Einkristalloberfläche. Das Absorptionsspektrum zeigt eine stufenähnliche Absorption bei den Resonanzenergien in die $3d^{10}$ Valenzzustände. . . . .	157
A.3	Schema der Rumpfniveau Anregung in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermienergie $E_F$ . Die Position der Fermi- und Ionisationsenergie sind im Schema sowie für die $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ Anregung eingezeichnet. Für die Valenzbandstruktur wurde die des bcc Chrom Festkörpers aus [41] verwendet. . . . .	158

A.4 Spiegelstrom versus Energie für verschiedene Clusterpräparationen. Die Minima der beiden Spektren sind an unterschiedlichen Energiepositionen. . . . .	160
A.5 Hintergrundspektren im Energiebereich der Cr 2p Absorption von Fe/Cu(100) Schichten. . . . .	161
A.6 Spektren nach verschiedenen Hintergrundkorrekturen. (a) Hintergrundsubtraktion (b) Hintergrunddivision (c) Division mit Offset. . . . .	162
A.7 Parameter $\alpha$ der Korrektur des Zähleroffsets gegen die Größe der zugehörigen Cluster. . . . .	164
A.8 Parameter $\alpha$ der Korrektur des Zähleroffsets für die Spektren gemessen mit zirkularer Photonenhelizität. . . . .	165
A.9 Absorptionsspektren gemessen mit positivem Shift von Cr <sub>3</sub> Cluster für die verschiedenen Auswertungen. . . . .	166
A.10 Absorptionsspektren von Trimeren (a) Spektren zirkularer Photonenhelizität und das zugehörige Differenzspektrum. Vertikale Linien zeigen die Integrationsgrenzen der Flächenbestimmung. (b) Summenspektrum und Stufenfunktion . . . . .	167
A.11 Flächen der Differenz- und Summenspektren (a) negativer Beitrag zum 2p <sub>3/2</sub> Maximum (b) positiver Beitrag zum 2p <sub>3/2</sub> Maximum (c) 2p <sub>1/2</sub> Maximum (d) beider Beiträge zum Summenspektrum nach Stufenabzug. Sämtliche Flächen sind für die Hintergrundkorrekturen Subtraktion, Division und Division mit Offset angegeben. . . . .	168
A.12 Integrationsgrenzen für die einzelnen Clusterpräparationen (a) des Nulldurchgangs des 2p <sub>3/2</sub> Maximums (b) des Minimums zwischen den beiden Maxima. . . . .	169
A.13 XMCD Spektren der Gadolinium 3d→4f Anregung. Gemessen Hintergrundspektren sind mit gezeichnet. . . . .	170
A.14 XMCD Spektren von Gadolinium Dimeren gemessen an Strahlrohr (a) UE56/1-PGM (b) UE52-SGM. Die Änderung des Signal zu Rausch Verhältnisses kann der Änderung des Photonenflusses zugeordnet werden. . . . .	170
A.15 XMCD Spektren von Gd Dimeren. (a) nach Hintergrundsubtraktion (b) nach Hintergrunddivision. . . . .	171
A.16 Hintergrundspektren der clusterfreien Eisenoberfläche im Energiebereich des 4d→4f Übergangs, gemessen mit beiden Photonhelizitäten. .	171
A.17 Gadolinium 4d→4f XMCD Spektren nach (a) nach Hintergrundsubtraktion (b) nach Hintergrunddivision einer Dimer Präparation. In (c) und (d) sind die zugehörigen Differenz- und Summenspektren eingezeichnet. . . . .	172

# Tabellenverzeichnis

2.1	Eigenschaften der auf Fe(100) deponierten Chromcluster. Eine Zunahme der Nichtkollinearität wird mit steigender Clustergröße beobachtet.	27
2.2	Zahl der d-Löcher für die freien Atome der 3d-Übergangsmetalle sowie die zugehörigen Werte der Festkörper [148]. . . . .	28
3.1	Prinzip der Spinpolarisation (Fano-Effekt) anhand einer Anregung mit rechtszirkular polarisierten Photonen ( $\Delta m_l = +1$ , $\Delta m_s = 0$ ) des $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ Übergangs. Elektronen in „spin-up“ Orientierung werden bevorzugt. . . . .	42
4.1	Geräte der Spektroskopiekammer zur Oberflächenpräparation und Analyse. . . . .	54
4.2	Typische Werte der Sputterkanone zur Clustererzeugung. . . . .	72
5.1	Die Clustergröße der Gadoliniumcluster, der normierte Dichroismus der $2p_{3/2}$ Absorptionskante, die Spinmomente pro Atom, die Bahnmomente pro Atom, das Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten und das Verhältnis der Flächen der Summenspektren der $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ Kante. Die Mittelwerte sind in die Tabelle eingefügt. . . . .	88
5.2	Die Größe der Chromcluster, der normierte Dichroismus, die Spin- und Bahnmomente pro Atom, das Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten und das $L_3/L_2$ Verhältnis. Die Mittelwerte sind in die Tabelle eingefügt.	90
5.3	Eigenschaften der Nickelschichten. Die zugehörige Clustergröße, Elektronennachweis und der normierte Dichroismus der $2p_{3/2}$ Absorptionskante sind tabelliert. . . . .	94
5.4	Magnetische Eigenschaften der Nickelschichten. Die zugehörige Clustergröße, Spinmomente, Bahnmomente, Gesamtmomente und das Verhältnis von Bahn zu Spinmoment sind tabelliert. Die Momente sind in der Einheit $\mu_B$ pro Atom angegeben. . . . .	95
6.1	Maximumpositionen der $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ Maxima und deren Differenz nach Energiekalibration. Die Werte wurden mit einer Genauigkeit von $\pm 120$ meV bestimmt . . . . .	106
6.2	Mittelwerte und Standardabweichungen der Verhältnisse der $L_3/L_2$ Intensitäten. . . . .	109

7.1	Übersicht über die gemessenen Clustergrößen. Die TEY Messungen wurden in einer separaten Messzeit durchgeführt. . . . .	112
8.1	Werte des normierten Dichroismus für die beiden Beiträge der $2p_{3/2}$ Absorption und der $2p_{1/2}$ Absorption sämtlicher Clusterpräparationen. Ausschließlich Werte nach Hintergrunddivision sind tabelliert. Zur Erläuterung siehe Text. . . . .	125
8.2	Spin-, Bahn und Gesamtmomente pro d-Lochzustand der Cr-Cluster in Einheiten $\mu_B/n_h$ . Ausschließlich Werte nach Hintergrunddivision sind tabelliert. Der Fehler der Messungen wird durch die Streuung der Werte in den zugehörigen Abbildungen reflektiert. . . . .	129
8.3	Verhältnis der Bahnmomente durch Spinnomente. Ausschließlich Werte nach Hintergrunddivision sind tabelliert. . . . .	135

# Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.webelements.com>.
- [2] R. Allenspach and A. Bischof. Magnetization Direction Switching in Fe/Cu(100) Epitaxial Films: Temperature and Thickness Dependence. *Phys. Rev. Lett.*, 69(23):3385, 1992.
- [3] M. Altarelli. Sum rules for X-ray magnetic circular dichroism. 20 D(7-8):1067, 1998.
- [4] P. Alvarado, J. Dorantes-Davila, and G. M. Pastor. Magnetic properties of 3d transition-metal nanostructures: Cr and V clusters embedded in bulk Fe. *Phys. Rev. B*, 58(18):12216, 1998.
- [5] S. H. Aly. A theoretical study on size-dependent magnetic properties of Gd particles in the 4-300K temperature range. *J. Magn. Magn. Mat.*, 222:368, 2000.
- [6] K. Amemiya, S. Kitagawa, D. Matsumura, T. Yokoyama, and T. Ohta. Development of a depth-resolved x-ray magnetic circular dichroism: application to Fe/Cu(100) ultrathin films. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:S561, 2003.
- [7] A. Ankudinov and J. J. Rehr. Sum rules for polarization-dependent x-ray absorption. *Phys. Rev. B*, 51(2):1282, 1995.
- [8] C. S. Arnold and D. P. Pappas. Gd(0001): A Semi-Infinite Three-Dimensional Heisenberg Ferromagnet with Ordinary Surface Transition. *Phys. Rev. Lett.*, 85(24):5202, 2000.
- [9] U. Arp, K. Iemura, G. Kutluk, T. Nagata, S. Yagi, and A. Yagishita. Total photoion yield of atomic chromium at the 2p threshold. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 28:225, 1995.
- [10] D. Arvanitis. *Spin-Orbit-Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids*, volume 466 of *Lecture Notes in Physics edited by H. Ebert and G. Schütz*, page 145. Springer, Berlin, 1996.
- [11] D. Arvanitis, J. H. Dunn, O. Karis, A. Hahlin, B. Brena, R. Carr, and N. Mårtensson. Magnetic X-ray circular dichroism on in situ grown 3d magnetic thin films on surfaces. *J. Synchrotron Rad.*, 8:120, 2001.

- [12] K. Baberschke. Ferromagnetic monolayers: a fresh look at fundamentals. *Phys. Stat. Sol. B*, 236(2):233, 2003.
- [13] G. Betz and W. Husinsky. Modelling of cluster emission from metal surfaces under ion impact. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362:177, 2004.
- [14] S. Blügel. private communication, 2004.
- [15] P. Bödeker, A. Schreyer, and H. Zabel. Spin-density waves and reorientation effects in thin epitaxial Cr films covered with ferromagnetic and paramagnetic layers. *Phys. Rev. B*, 59(14):9408, 1999.
- [16] J. Bohdansky, H. Lindner, E. Hechtel, A.P. Martinelli, and J. Roth. Sputtering Yield of Cu and Ag at Target Temperatures Close to the Melting Point. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 18:509, 1987.
- [17] D. Boursier, B. Chenevier, C. Guichet, G. Rasigni, S. Labat, and O. Thomas. Structural and magnetic properties of Ni/Cr multilayers. *J. Magn. Magn. Mat.*, 165:205, 1997.
- [18] K. Bromann, C. Felix, H. Brune, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet, and K. Kern. Controlled Deposition of Size-Selected Silver Nanoclusters. *Science*, 274:956, 1996.
- [19] K. Bromann, C. Felix, H. Brune, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet, and K. Kern. Hard and Soft landing of mass selected Ag clusters on Pt(111). *Surf. Sci.*, 377:1051, 1997.
- [20] M. S. S. Brooks, O. Eriksson, and B. Johansson. 3d-5d band magnetism in rare earth transition metal intermetallics: Lu:Fe<sub>2</sub>. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1:5861, 1989.
- [21] C. Carbone and E. Kisker. Spin- and Angle-resolved photoemission study of ultrathin Gd films on Fe(100). *Phys. Rev. B*, 36(2):R1280, 1987.
- [22] C. Carbone, R. Rochow, L. Braicovich, R. Jungblut, T. Kachel, and D. Tillmann E. Kisker. Electronic and magnetic coupling between rare-earth adatoms and the Fe(100) surface. *Phys. Rev. B*, 41(6):R3866, 1990.
- [23] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang. X-Ray Circular Dichroism and Local Magnetic Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 70(5):694, 1993.
- [24] V. Z. Cerovski, S. D. Mahanti, and S. N. Khanna. Magnetization of Gd<sub>13</sub> cluster: Anomalous thermal behavior. *Europ. Phys. J. D*, 10:119, 2000.
- [25] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette. Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt. *Phys. Rev. Lett.*, 75(1):152, 1995.



- [26] H. Cheng and L.-S. Wang. Dimer Growth, Structural Transition, and Antiferromagnetic Ordering of Small Chromium Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 77(1):51, 1996.
- [27] H.P. Cheng and U. Landman. Controlled Deposition, Soft Landing and Glass Formation in Nanocluster-Surface Collisions. *Science*, 260:1304, 1993.
- [28] H.P. Cheng and U. Landman. Controlled deposition and glassification of copper nanoclusters. *J. Phys. C*, 98:3527, 1994.
- [29] A. Clarke, P. J. Rous, M. Arnott, G. Jennings, and R. F. Willis. Thickness dependent relaxations in  $\gamma$  fcc Fe films on Cu(001): A LEED structural study. 192:L843, 1987.
- [30] Th.J. Colla, H.M. Urbassek, A. Wucher, C. Staudt, R. Heinrich, B.J. Garrison, C. Dandachi, and G. Betz. Experiment and simulation of cluster emission from 5 keV Ar $\rightarrow$ Cu. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 143:284, 1998.
- [31] A. J. Cox, J. G. Louderback, and L. A. Bloomfield. Experimental observation of magnetism in Rhodium Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 71(6):923, 1993.
- [32] S.S. Dhesi, E. Dudzik, H.A. Dürr, N.B. Brookes, and G. van der Laan. Correlation between  $L_3$  absorption satellite intensity and spin moment in ultrathin Ni films. *Surf. Sci.*, 454-456:930, 2000.
- [33] S. B. DiCenzo, S. D. Berry, and E. H. Hartford. Photoelectron spectroscopy of single size Au clusters collected on a substrate. *Phys. Rev. B*, 38(12):8465, 1988.
- [34] D. C. Douglass, J. P. Bucher, and L. A. Bloomfield. Magic numbers in the magnetic properties of Gadolinium Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 68(11):1774, 1992.
- [35] D. C. Douglass, J. P. Bucher, and L. A. Bloomfield. Magnetic studies of free nonferromagnetic clusters. *Phys. Rev. B*, 45(11):R6341, 1992.
- [36] D. C. Douglass, A. J. Cox, J. P. Bucher, and L. A. Bloomfield. Magnetic properties of free cobalt and gadolinium clusters. *Phys. Rev. B*, 47(19):12874, 1993.
- [37] J. H. Dunn, D. Arvanitis, and N. Mårtensson. Magnetism of thin Fe films on Cu(100). *Phys. Rev. B*, 54(16):R11157, 1996.
- [38] W. Eberhardt, P. Fayet, D. M. Cox, Z. Fu, A. Kaldor, R. Sherwood, and D. Sondericker. Photoemission from Mass-Selected Monodispersed Pt Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 64(7):780, 1990.

- [39] H. Ebert. *Circular Magnetic X-ray Dichroism in Transition Metal Systems*, volume 466 of *Lecture Notes in Physics*, chapter Spin-Orbit Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids, page 159. Springer, Berlin Heidelberg, h. ebert and g. schütz edition, 1996.
- [40] H.-U. Ehrke. *Mononumerische Metallcluster: Erzeugung und Röntgenspektroskopische Messungen*. Technische Universität München, Universitätsbibliothek, Arcisstr. 21, D-80333 München, 2000.
- [41] <http://cst-www.nrl.navy.mil/electronicstructuredatabase/>.
- [42] J.L. Erskine and E.A. Stern. Calculation of the  $M_{23}$  magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel. *Phys. Rev. B*, 12(11):5016, 1975.
- [43] X. Fan, E. C. Dickey, S. J. Pennycook, and M. K. Sunkara. Z-contrast imaging and electron energy-loss spectroscopy analysis of chromium-doped diamond-like carbon films. *Appl. Phys. Lett.*, 75(18):2740, 1999.
- [44] U. Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys. Rev.*, 124(6):1866, 1961.
- [45] U. Fano. Spin Orientation of Photoelectrons Ejected by Circular Polarized Light. *Phys. Rev.*, 178:131, 1969.
- [46] U. Fano. Spin Orientation of Photoelectrons: Erratum and Addendum. *Phys. Rev.*, 184:250, 1969.
- [47] M. Faraday. Experimental research in electricity: On the magnetization of light and the illumination of magnetic lines of force. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 136:1, 1846.
- [48] P. Fayet, F. Patthey, H.-V. Roy, T. Detzel, and W. D. Schneider. Electronic structure of supported mass selected transition metal clusters: a photoemission study. *Surf. Sci.*, 269/270:1101, 1992.
- [49] S. Fedrigo, W. Harbich, and J. Buttet. Soft landing and fragmentation of small clusters deposited in noble-gas films. *Phys. Rev. B*, 58(11):7428, 1998.
- [50] P. Le Fevre, H. Magnan, and D. Chandesris. Tetragonal structure of thin nickel films on Cu(001). *Europ. Phys. J. B*, 10:555, 1999.
- [51] J. Fink, T. Müller-Heinzerling, B. Scheerer, W. Speier, F. U. Hillebrecht, J. C. Fuggle, J. Zaanen, and G. A. Sawatzky. 2p absorption spectra of 3d elements. *Phys. Rev. B*, 32(8):4899, 1985.
- [52] R. S. Fishman. Spin-density waves in Fe/Cr trilayers and multilayers. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13:R235, 2001.
- [53] A. J. Freeman. f-Electrons in solids: Electronic structure and properties of actinides and rare-earths. *Physica B*, 102:3, 1980.

- [54] M. Freyss, D. Stoffler, and H. Dreysse. Interfacial alloying and interfacial coupling in Cr/Fe(001). *Phys. Rev. B*, 56(10):6047, 1997.
- [55] N. Fujima. Non-Collinear Magnetic Moments of Five-Atom Transition-Metal Clusters. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 71(6):1529, 2002.
- [56] D. Gerion, Armand Hirt, and André Châtelain. High Curie Temperature and Possible Canted Magnetism in Free Gd Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 83(3):532, 1999.
- [57] J. Giergiel, J. Shen, J. Woltersdorf, A. Kirilyuk, and J. Kirschner. Growth and Morphology of ultrathin Fe films on Cu(001). *Phys. Rev. B*, 52(11):8528, 1995.
- [58] E. Goering, S. Gold, and A. Bayer. Ground-State-Moment-Analysis: A quantitative tool for X-ray magnetic circular dichroism analysis for 3d transition metals. 78:855, 2004.
- [59] P. Grünberg, R Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers. Layered Magnetic Structures: Evidence for antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers. *Phys. Rev. Lett.*, 57(19):2442, 1986.
- [60] B. Gumhalter, M. Milun, and K. Wandelt. *Selected Studies of Adsorption on Metal and Semiconductor Surfaces*. Scientific Series of the international bureau. Forschungszentrum Jülich GmbH.
- [61] G. Y. Guo, H. Ebert, W. M. Temmerman, and P. J. Durham. First-Principles calculation of magnetic x-ray dichroism in Fe and Co multilayers. *Phys. Rev. B*, 50(6):3861, 1994.
- [62] G. Y. Guo, H. Ebert, W. M. Temmerman, and P. J. Durham. Band theoretical investigation of circular magnetic x-ray dichroism in Fe and Co multilayers. *J. Magn. Magn. Mat.*, 148:66, 1995.
- [63] S. Handschuh and S. Blügel. Magnetic exchange coupling of 3d metal monolayers on Fe(100). *Solid State Comm.*, 105(10):633, 1998.
- [64] T. Hatano, S.-Y Park, T. Hanyu, and T. Miyahara. Magnetic circular dichroism of the Gd-Co and Gd-Ni alloys in the Gd 3d, 4d and the (Co, Ni) 2p, 3p core excitation regions: Antiferromagnetic coupling between Gd and (Co, Ni) moments. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 78:217, 1996.
- [65] L. Hernandez and C. Pinettes. Study of the influence of surface anisotropy and lattice structure on the behaviour of a small magnetic cluster. arXiv:cond-mat/0304015 v2, 05 2005.
- [66] D. Hobbs, G. Kresse, and J. Hafner. Fully unconstrained noncollinear magnetism within the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 62(17):11556, 2000.

- [67] W.O. Hofer. *Sputtering by particle bombardement*, volume 64 of *Topics in Applied Physics*. Springer, 1991.
- [68] H. Hsieh, H. Sellers, and C. P. Flynn. Molecular-dynamics simulations of collisions between energetic clusters of atoms and metal substrates. *Phys. Rev. B*, 45(8):4417, 1992.
- [69] D. J. Huang, H.-T. Jeng, C. F. Chang, G. Y. Guo, J. Chen, W. P. Wu, S. C. Chung, S. G. Shyu, C. C. Wu, H.-J. Lin, and C. T. Chen. Orbital magnetic moments of oxygen and chromium in CrO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 66:174440, 2002.
- [70] Y. Ito, T. Tochio, A. M. Vlaicu, D. Ohsawa, T. Mukoyama, Y. Muramatsu, R. C. C. Perera, M. M. Grush, T. A. Callcott, and E. Sherman. The contribution of the ligands around Cr to the resonant inelastic L X-ray emission spectra. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 101-103:851, 1999.
- [71] O. Ivanov and V. P. Antropov. Molecular magnetism: noncollinear ordering and spin dynamics. *J. Appl. Phys.*, 85(8):4821, 1999.
- [72] P. James, O. Eriksson, B. Johansson, and I. A. Abrikosov. Calculated magnetic properties of binary alloys between Fe, Co, Ni, and Cu. *Phys. Rev. B*, 59(1):419, 1999.
- [73] T. Jamneala, V. Madhavan, and M.F. Crommie. Kondo Response of a Single Antiferromagnetic Chromium Trimer. *Phys. Rev. Lett.*, 87(25):256804, 2001.
- [74] B. Johansson, L. Nordström, O. Eriksson, and M. S. S. Brooks. Magnetism in Rare Earth Metals and Rare Earth Intermetallic Compounds. *Physica Scripta*, T39:100, 1991.
- [75] Jortner.
- [76] S. N. Khanna, B. K. Rao, P. Jena, and M. Knickelbein. Ferrimagnetism in Mn<sub>7</sub> cluster. *Chem. Phys. Lett.*, 378:374, 2003.
- [77] K. Kholmurodov, I. Puzynin, W. Smith, K. Yasuoka, and T. Ebisuzaki. MD simulation of cluster surface impacts for metallic phases: soft landing, droplet spreading and implantation. *Comp. Phys. Com.*, 141:1, 2001.
- [78] C. Kohl and G. F. Bertsch. Noncollinear magnetic ordering in small chromium clusters. *Phys. Rev. B*, 60(6):4205, 1999.
- [79] C. E. Krill, F. Merzog, W. Krauss, and R. Birringer. MAGNETIC PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE Gd AND W/Gd. 9:455, 1997.
- [80] W. Kuch, M. Salvietti, X. Gao, M.-T. Lin, M. Klaua, J. Barthel, Ch. V. Mohan, and J. Kirschner. Artificially ordered FeCu alloy superlattices on Cu(001). II. Spin-resolved electronic properties and magnetic dichroism. *Phys. Rev. B*, 58(13):8556, 1998.

- [81] Yu.B. Kudasov and V.M. Uzdin. Kondo State for a Compact Cr Trimer on a Metallic Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 89(27):276802, 2002.
- [82] P. Kurz, G. Bihlmayer, and S. Blügel. Magnetism and electronic structure of hcp Gd and the Gd(0001) surface. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:6353, 2002.
- [83] J. T. Lau. *Magnetische Eigenschaften kleiner massenselektierter Übergangsmetallcluster*. Desy-Thesis-2002-016, Notkestr. 85, 22607 Hamburg, 2002.
- [84] J. T. Lau, A. Achleitner, H.-U. Ehrke, U. Langenbuch, M. Reif, and W. Wurth. A UHV Cluster Deposition Source for Spectroscopy with Synchrotron Radiation. *Rev. Sci. Instr.*, 76(1):063902, 2005.
- [85] J. T. Lau, A. Achleitner, and W. Wurth. Electronic and geometric structure of chromium clusters deposited onto Ru(001) studied by soft X-ray absorption spectroscopy. *Surf. Sci.*, 467:834, 2000.
- [86] J. T. Lau, A. Achleitner, and W. Wurth. X-Ray Absorption Spectroscopy of Size-Selected, Deposited, Small Chromium Clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 317:269, 2000.
- [87] J. T. Lau, A. Föhlich, M. Martins, R. Nietubyè, M. Reif, and W. Wurth. Spin and orbital magnetic moments of deposited small iron clusters studied by x-ray magnetic circular dichroism spectroscopy. *New Journal of Physics*, 4:98.1, 2002.
- [88] J. T. Lau, A. Föhlich, R. Nietubyè, M. Reif, and W. Wurth. Size-Dependant Magnetism of Deposited Small Iron Clusters Studied by X-Ray Magnetic Circular Dichroism. *Phys. Rev. Lett.*, 89(5):57201, 2002.
- [89] J. T. Lau, H.-U-Ehrke, A. Achleitner, and W. Wurth. Soft landing of size selected clusters in rare gas matrices. *Low Temp. Phys.*, 29(3):223, 2003.
- [90] R. D. Leapman and L. A. Grunes. Anomalous  $L_3/L_2$  White-Line Ratios in the 3d Transition Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 45(5):397, 1980.
- [91] R. D. Leapman, L. A. Grunes, and P. L. Fejes. Study of the  $L_{23}$  edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory. *Phys. Rev. B*, 26(1):614, 1982.
- [92] K. Lee and J. Callaway. Electronic structure and magnetism of small V and Cr clusters. *Phys. Rev. B*, 48(20):15358, 1993.
- [93] D. Li. Magnetic Phases of Ultrathin Fe Grown on Cu(100) as Epitaxial Wedges. *Phys. Rev. Lett.*, 72(19):3112, 1994.
- [94] C. Liu, E. R. Moog, and S. D. Baader. Polar Kerr-Effect Observation of Perpendicular Surface Anisotropy for ultrathin fcc Fe Grown on Cu(100). *Phys. Rev. Lett.*, 60(23):2422, 1988.

- [95] F. Lopez-Urias, A. Diaz-Ortiz, and J. L. Moran-Lopez. Gadolinium Clusters at finite temperature: exact results in the framework of a quantum Heisenberg model. *Physica B*, 320:185, 2002.
- [96] S. Lounis, P. Mavropoulos, S. Blügel, and P. H. Dederichs. Collinear and non-collinear magnetic structures of 3d clusters on ni(001). private communication.
- [97] M. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi, S. Santucci, and M. De Crescenzi. Electronic structure of Cr clusters on graphite. *Z. Phys. D*, 20:387, 1991.
- [98] H. Lüth. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer, Berlin Heidelberg, 1997.
- [99] G. Margaritondo. Synchrotron light in a nutshell.
- [100] G. Margaritondo. A Primer in Synchrotron Radiation: Everything you wanted to know about SEX (Synchrotron Emission of X-Rays) but were afraid to ask. *J. Synchrotron Rad.*, 2:148, 1995.
- [101] M. Mayer, G. Pacchioni, and N. Rösch. Bonding of transition metal atoms on the Al(100) surface from density functional calculations I. Anomalous work function change as relativistic effect. *Surf. Sci.*, 412/413:616, 1998.
- [102] E. Mentz, D. Weiss, J. E. Ortega, A. Bauer, and G. Kaindl. Morphology and magnetization changes upon annealing of Fe/Cu(100): An in situscanning tunneling microscopy and magneto-optical Kerr effect study. *J. Appl. Phys.*, 82(1):482, 1997.
- [103] Stephane Messerli, Silvia Schintke, Karina Morgenstern, Antonio Sanchez, Ueli Heiz, and Wolf-Dieter Schneider. Imaging size-selected silicon clusters with a low-temperature scanning tunneling microscope. *Surf. Sci.*, 465:331, 2000.
- [104] M. Mizumaki, K. Yano, I. Umehara, F. Ishikawa, K. Sato, A. Koizumi, N. Sakai, and T. Muro. Verification of Ni magnetic moment in GdNi<sub>2</sub> Laves phase by magnetic circular dichroism measurement. *Phys. Rev. B*, 67:132404, 2003.
- [105] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, and J. Kübler. Magnetovolume instabilities and ferromagnetism versus antiferromagnetism in bulk fcc iron and manganese. *Phys. Rev. B*, 39(10):6957, 1989.
- [106] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz, and P. Mohn. Ferromagnetic phases of bcc and fcc Fe, Co, and Ni. *Phys. Rev. B*, 34(3):1784, 1986.
- [107] M. Moseler, H. Häkkinen, and U. Landman. Supported Magnetic Nanoclusters: Soft Landing of Pd Clusters on a MgO Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 89(17):176103–1, 2002.
- [108] G. A. Mulhollan, K. Garrison, and J. L. Erskine. Surface Magnetism of Gd(0001): Evidence of ferromagnetic coupling to the bulk. *Phys. Rev. Lett.*, 69(22):3240, 1992.

- [109] S. Müller, P. Bayer, C. Reischl, K. Heinz, B. Feldmann, H. Zillgen, and M. Wuttig. Structural instability of Ferromagnetic fcc Fe Films on Cu(100). *Phys. Rev. Lett.*, 74(5):765, 1995.
- [110] M. G. Münzenberg. *X-ray magnetic circular dichroism in iron/rare earth multilayers and the impact of modifications of the rare earth's electronic structure*. Georg-August-Universität zu Göttingen, Göttingen, 2000. Dissertation.
- [111] S. Muto, S.-Y. Park, S. Imada, K. Yamaguchi, Y. Kagoshima, and T. Miyahara. Magnetic Circular Dichroism of Eu, Gd, Tb, Dy and Ho in the 4d-4f excitation regime. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63(3):1179, 1994.
- [112] B. Nacer, C. Massobrio, and C. Felix. Deposition of metallic clusters on a metallic surface at zero initial kinetic energy: Evidence for implantation and site exchanges. *Phys. Rev. B*, 56(16):10590, 1997.
- [113] A. Ney, A. Scherz, P. Pouloupoulos, K. Lenz, H. Wende, and K. Baberschke. Clarification of contesting results for the total magnetic moment of Ni/Cu(001). *Phys. Rev. B*, 65:24411, 2002.
- [114] R. Nietubycè, A. Föhlisch, L. Glaser, J. T. Lau, M. Martins, M. Reif, and W. Wurth. L-edge x-ray absorption fine structure study of growth and morphology of ultrathin nickel films deposited on copper. *Phys. Rev. B*, 70:235414, 2004.
- [115] A. M. N. Niklasson, B. Johansson, and H. L. Skriver. Interface magnetism of 3d transition metals. *Phys. Rev. B*, 59(9):6373, 1999.
- [116] B. Nonas. Ab-initio Rechnungen zur elektronischen Struktur von Metalloberflächen. Diplomarbeit, RWTH Aachen, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Mai 1996.
- [117] B. Nonas, K. Wildberger, R. Zeller, and P. H. Dederichs. Magnetic properties of 4d impurities on the (001) surfaces of nickel and iron. *Phys. Rev. B*, 57(1):84, 1998.
- [118] W.L. O'Brien and B.P. Tonner. Orbital and spin sum rules in x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. B*, 50(17):12672, 1994.
- [119] W.L. O'Brien and B.P. Tonner. Transition to the perpendicular easy axis of magnetization in Ni ultrathin films found by x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. B*, 49(21):15370, 1994.
- [120] W.L. O'Brien and B.P. Tonner. Room-temperature magnetic phases of Fe on fcc Co(001) and Ni(001). *Phys. Rev. B*, 52(21):15332, 1995.
- [121] W.L. O'Brien and B.P. Tonner. Anomalous perpendicular magnetism in Ni/Cu(001) films and the effects of capping layers. *J. Appl. Phys.*, 79(8):5623, 1996.

- [122] H. Ogasawara and A. Kotani. Calculation of Magnetic Circular Dichroism of Rare-Earth Elements. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64(4):1394, 1995.
- [123] M.A. Ojeda-Lopez. Noncollinear magnetic order in antiferromagnetic and weak-ferromagnetic transition-metal clusters. *Solid State Comm.*, 114:301, 2000.
- [124] G. Panaccione, P. Torelli, G. Rossi, G. van der Laan, M. Sacchi, and F. Sirotti. Local magnetic moment coupling of Gd on Fe(100) studied by magnetic dichroism in angular-dependent photoemission. *Phys. Rev. B*, 58(10):R5916, 1998.
- [125] N. Papanikolaou, R. Zeller, and P. H. Dederichs. Conceptual improvements of the KKR method. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14(11):2799, 2002.
- [126] D. P. Pappas, K.-P.Kämper, and H. Hopster. Reversible Transition between Perpendicular and In-Plane Magnetization in Ultrathin films. *Phys. Rev. Lett.*, 64(26):3179, 1990.
- [127] D. P. Pappas, A. P. Popov, A. N. Anisimov, B. V. Reddy, and S. N. Khanna. Spin configuration of Gd<sub>13</sub> clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 76(23):4332, 1996.
- [128] G. M. Pastor, J. Dorantes-Davila, and K. H. Bennemann. Size and structural dependence of the magnetic properties of small 3d transition metal clusters. *Phys. Rev. B*, 40(11):7642, 1989.
- [129] D. Peterka, A. Enders, G. Haas, and K. Kern. Adsorbate and thermally induced spin reorientation transition in low-temperature-grown Fe/Cu(100). *Phys. Rev. B*, 66:104411, 2002.
- [130] D. T. Pierce, J. A. Stroschio, J. Unguris, and R. J. Celotta. Influence of Cr growth on exchange coupling in Fe/Cr/Fe(100). *Phys. Rev. B*, 49(20):14564, 1994.
- [131] F. J. Pinski, J. Staunton, B. L. Gyorffy, and G. M. Stocks. Ferromagnetism versus Antiferromagnetism in Face-Centered-Cubic Iron. *Phys. Rev. Lett.*, 56(19):2096, 1986.
- [132] L. Pizzagalli, D. Stoeffler, and F. Gautier. Magnetism of 3d transition-metal monolayers and two-dimensional Cr clusters deposited on Fe(001). *Phys. Rev. B*, 54(17):12216, 1996.
- [133] L. Pizzagalli, D. Stoeffler, A. Vega, S. Bouarab, C. Demangeat, H. Dreysse, and F. Gautier. Onset of C(2×2) ferrimagnetic order in Cr islands deposited on Fe(001) as a function of island size. *J. Appl. Phys.*, 79(8):5834, 1996.
- [134] A. P. Popov and D. P. Pappas. Noncollinear alignment of the surface and bulk magnetic moment in localized ferromagnets. *Phys. Rev. B*, 56(6):3222, 1997.



- [135] G. Prümper, S. Kröger, R. Müller, M. Martins, J. Viefhaus, P. Zimmermann, and U. Becker. Magnetic circular dichroism in the ion yield of polarized chromium atoms at the 2p edge. *Phys. Rev. A*, 68:032710, 2003.
- [136] S. Qiao, A. Kimura, H. Adachi, K. Iori, K. Miyamoto, T. Xie, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Tanaka, T. Muro, S. Imada, and S. Suga. Direct evidence of ferromagnetism without net magnetization observed by x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. B*, 70:134418, 2004.
- [137] B. V. Reddy, S. N. Khanna, and P. Jena. Structure and magnetic ordering in Cr<sub>8</sub> and Cr<sub>13</sub> clusters. *Phys. Rev. B*, 60(23):15597, 1999.
- [138] M. Reif. Diplomarbeit. 2001.
- [139] M. Richter, M. Meyer, M. Pahler, T. Prescher, E. v. Raven, B. Sonntag, and H.-E. Wetzels. Experimental study of atomic 4d giant resonances by photoabsorption and photoelectron spectroscopy: Sm, Eu and Gd. *Phys. Rev. A*, 40(12):7007, 1989.
- [140] R. Robles, E. Martinez, D. Stoeffler, and A. Vega. Noncollinear magnetism of thin Cr films deposited on a stepped Fe (001) surface. *Phys. Rev. B*, 68:94413, 2003.
- [141] J. A. Rodriguez. Electronic interactions in bimetallic bonding: molecular orbital study of Pd/Al(111) and Au/Al(111). *Surf. Sci.*, 318:253, 1994.
- [142] H.-V. Roy, P. Fayet, F. Patthey, W.-D. Schneider, B. Delley, and C. Massobrio. Evolution of the electronic and geometric structure of size selected Pt and Pd clusters on Ag(110) observed by photoemission. *Phys. Rev. B*, 49(8):5611, 1994.
- [143] E. Rühl and A. P. Hitchcock. Inner-Shell Excitation of 3d Transition-Metal Carbonyls [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, Mn(CO)<sub>5</sub>Br, and Mn(CO)<sub>5</sub>H] Studied by Electron Energy Loss Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:2614, 1989.
- [144] D. R. Salahub and R. P. Messmer. Magnetic order in transition metal clusters: A molecular orbital study. *Surf. Sci.*, 106(1-3):415, 1981.
- [145] A. M. Salvi, J. E. Castle, J. F. Watts, and E. Desimoni. Peak fitting of the chromium 2p XPS spectrum. *Appl. Surf. Sci.*, 90:333, 1995.
- [146] K. J. S. Sawhney, F. Senf, M. Scheer, F. Schiifers, J. Bahrtdt, A. Gaupp, and W. Gudat. A novel undulator-based PGM beamline for circularly polarised synchrotron radiation at BESSY II. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 390:395, 1997.
- [147] R. Schaub, H. Jödicke, F. Brunet, R. Monot, J. Buttet, and W. Harbich. Decorated Ag<sub>19</sub> on Pt(111) or the „Rare Gas Necklace“. *Phys. Rev. Lett.*, 86(16):3590, 2001.

- [148] A. Scherz. *Spin- dependent X-ray Absorption Spectroscopy of 3d Transition Metals: Systematics and Application*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2003.
- [149] A. Scherz, H. Wende, K. Baberschke, J. Minar, D. Benea, and H. Ebert. Relation between  $L_{2,3}$  XMCD and the magnetic ground state properties for the early 3d element V. *Phys. Rev. B*, 66:184401, 2002.
- [150] D. Schmitz, C. Charton, A. Scholl, C. Carbone, and W. Eberhardt. Magnetic moments of fcc Fe overlayers on Cu(100) and Co(100). *Phys. Rev. B*, 59(6):4327, 1999.
- [151] J. Schnadt, J. Schiessling, J. N. O'Shea, L. Patthey, M. Shi, C. Puglia, N. Mårtensson, and P. A. Brühwiler. Beamline-induced chromium structure in carbon K-edge absorption spectra. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 184:609, 2001.
- [152] T. U. Schüllli, R. T. Lechner, J. Stangl, G. Springholz, G. Bauer, S. Dhési, and P. Bencok. Soft x-ray magnetic scattering from ordered EuSe nanoislands. *Appl. Phys. Lett.*, 84(14):2661, 2004.
- [153] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik. Absorption of circular polarized x-rays in iron. *Phys. Rev. Lett.*, 58(7):737, 1987.
- [154] J. Schwitalla and H. Ebert. Electron Core hole Interaction in the X-Ray Absorption Spectroscopy of 3d Transition Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 80(20):4586, 1998.
- [155] F. Senf. Degree of Polarization of UE56/1-PGM at BESSY II, 2004. private communication.
- [156] P. Srivastava, N. Haack, H. Wende, R. Chauvistre, and K. Baberschke. Modifications of the electronic structure of Ni/Cu(001) as a function of the film thickness. *Phys. Rev. B*, 56(8):R4398, 1997.
- [157] K. Starke, E. Navas, E. Arenholz, Z. Hu, L. Baumgarten, G. van der Laan, C. T. Chen, and G. Kaindl. Magnetic Circular dichroism in  $4d \rightarrow 4f$  resonant photoemission and photoabsorption of Gd metal. *Phys. Rev. B*, 55(1):2672, 1997.
- [158] C. Staudt, R. Heinrich, P. Mazarov, A. Wucher, V.I. Tugushev, and N.Kh. Dzhemilev. On the temperature dependence of sputtered cluster yields. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 164-165:715, 2000.
- [159] C. Staudt, R. Heinrich, and A. Wucher. Formation of large clusters during sputtering of silver. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 164-165:677, 2000.
- [160] M. B. Stearns and C. H. Lee. Dimensional effects in Ni-Cr multilayered thin films. *J. Appl. Phys.*, 61(8):4064, 1987.

- [161] D.A. Steigerwald and W.F. Egelhoff. Summary Abstract: Growth of ultrathin Fe films on Cu(100): Mechanisms, morphology, and stability. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 6(3):1995, 1988.
- [162] D.A. Steigerwald, I. Jacob, and W.F. Egelhoff. Structural study of the Epitaxial Growth of fcc-Fe Films, Sandwiches and Superlattices on Cu(100). *Surf. Sci.*, 202:472, 1988.
- [163] V. S. Stepanyuk, W. Hergert, P. Rennert, R. Zeller K. Wildberger, and P. H. Dederichs. Metamagnetic states in metallic nanostructures. *Solid State Comm.*, 101(8):559, 1997.
- [164] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*, volume 25 of *Springer Series in Surface Science*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1992.
- [165] J. Stöhr. X-Ray Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy of Transition Metal Thin Films. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 75:253–272, 1995.
- [166] J. Stöhr. Exploring the Microscopic Origin of Magnetic Anisotropies with X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) Spectroscopy. *J. Magn. Magn. Mat.*, 200:470–497, 1999.
- [167] Y. Takayama, H. Ohtsubo, M. Shinoda, K. Obu, C. Lee, H. Shiozawa, H. Ishii, T. Miyahara, and J. Okamoto. Magnetic circular dichroism of 4d-4f resonant x-ray emission for gadolinium and terbium. *Surf. Rev. Lett.*, 9(2):837, 2002.
- [168] H. Tang, D. Weller, T. G. Walker, J. C. Scott, C. Chappert, H. Hopster, A. W. Pang, D. S. Dessau, and D. P. Pappas. Magnetic Reconstruction of the Gd(0001) Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 71(3):444, 1993.
- [169] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan. X-Ray Circular Dichroism as a Probe of Orbital Magnetization. *Phys. Rev. Lett.*, 68(12):1943, 1992.
- [170] B. T. Thole and G. van der Laan. Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 38(5):3158, 1988.
- [171] B. T. Thole, G. van der Laan, J. C. Fuggle, G. A. Sawatzky, R. C. Karnatak, and J.-M. Esteve. 3d x-ray-absorption lines and the  $3d^9 4f^{n+1}$  multiplets of the lanthanides. *Phys. Rev. B*, 32(8):5107, 1985.
- [172] J. Thomassen, F. May, B. Feldmann, M. Wuttig, and H. Ibach. Magnetic Live Surface Layers in Fe/Cu(100). *Phys. Rev. Lett.*, 69(26):3831, 1992.
- [173] J. R. Thompson, A. Goyal, D. K. Christen, and D. M. Kroeger. Ni-Cr textured substrates with reduced ferromagnetism for coated conductor applications. <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0104/0104239.pdf>, 2004.
- [174] J. G. Tobin, G. D. Waddill, and D. P. Pappas. Giant X-Ray Magnetic Circular Dichroism in Magnetic Ultrathin Films of Fe/Cu(001). *Phys. Rev. Lett.*, 68(24):3642, 1992.

- [175] H.M. Urbassek. Molecular-dynamics simulation of sputtering. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 122:427, 1997.
- [176] S. Uzdin, V. Uzdin, and C. Demangeat. Magnetic trimer on non-magnetic substrate: From frustration towards non-collinearity. 47(5):556, 1999.
- [177] S. Uzdin, V. Uzdin, and C. Demangeat. Non-collinear structure of Cr trimer on the surface of non-magnetic metals. *Comp. Mat. Sci.*, 17:441, 2000.
- [178] G. van der Laan. Line shape of 2p magnetic-x-ray-dichroism spectra in 3d metallic systems. *Phys. Rev. B*, 55(13):8086, 1997.
- [179] G. van der Laan. Sum rule practice. *J. Synchrotron Rad.*, 6:694, 1999.
- [180] G. Vandoni, C. Felix, and C. Massobrio. Molecular-dynamics study of collision, implantation, and fragmentation of Ag<sub>7</sub> on Pd(100). *Phys. Rev. B*, 56(3):1553, 1996.
- [181] G. Vandoni, C. Felix, R. Monot, J. Buttet, C. Massobrio, and W. Harbich. Deposition of mass-selected Ag<sub>7</sub> on Pd(100): Fragmentation and Implantation. *Surf. Rev. Lett.*, 3(1):949, 1996.
- [182] A. Vega, J. Dorantes-Davila, L. C. Balbas, and G. M. Pastor. Calculated sp-electron and spd-hybridization effects on magnetic properties of small Fe<sub>N</sub> clusters. *Phys. Rev. B*, 47(8):4742, 1993.
- [183] J. Vogel and M. Sacchi. Polarization and angular dependence of the L<sub>2,3</sub> absorption edges in Ni(110). *Phys. Rev. B*, 49(5):3230, 1994.
- [184] C. S. Wang, B. M. Klein, and H. Krakauer. Theory of Magnetic and Structural Ordering in Iron. *Phys. Rev. Lett.*, 54(16):1852, 1985.
- [185] X. Wang, T. C. Leung, and B. N. Harmon. Circular magnetic x-ray dichroism in the heavy rare-earth metals. *Phys. Rev. B*, 47(14):9087, 1993.
- [186] D. Weller and S. F. Alvarado. Possible evidence for a first-order magnetic phase transition on the Gd(0001) surface. *Phys. Rev. B*, 37(16):9911, 1988.
- [187] D. Weller, S. F. Alvarado, W. Gudat, K. Schröder, and M. Campagna. Observation of Surface enhanced Magnetic Order and Magnetic Surface Reconstruction on Gd(0001). *Phys. Rev. Lett.*, 54(14):1555, 1985.
- [188] H. Wende. Recent advances in x-ray absorption spectroscopy. *Rep. Prog. Phys.*, 67:2105, 2004.
- [189] Ph. Wernet, J. Schulz, B. Sonntag, K. Godehusen, P. Zimmermann, M. Martins, C. Bethke, and F. U. Hillebrecht. Core-valance interaction in the linear dichroism of Cr 2p photoelectron spectra. *Phys. Rev. B*, 62:14331–14336, 2000.

- [190] E. Weschke. *Structural, Electronic and Magnetic Properties of Monocrystalline Lanthanide-Metal Films*. Habilitationsschrift. Freie Universität Berlin, 2000.
- [191] D. Wortmann, S. Heinze, Ph. Kurz, G. Bihlmayer, and S. Blügel. Resolving Complex Atomic-Scale Spin Structures by Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 86(18):4132, 2001.
- [192] R. Wu and A. J. Freeman. Limitation of the Magnetic-Circular-Dichroism Spin Sum Rule for Transition Metals and Importance of the Magnetic Dipole Term. *Phys. Rev. Lett.*, 73(14):1994, 1994.
- [193] R. Wu, C. Li, A. J. Freeman, and C. L. Fu. Structural, electronic, and magnetic properties of rare earth metal surfaces: hcp Gd(0001). *Phys. Rev. B*, 44(17):9400, 1991.
- [194] R. Wu, D. Wang, and A. J. Freeman. First principles investigation of the Validity and Range of Applicability of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rule. *Phys. Rev. Lett.*, 71(21):3581, 1993.
- [195] A. Wucher, A.D. Bekkerman, N.Kh. Dzhemilev, S.V. Verkhoturov, and I.V. Veryovkin. Internal energy of sputtered clusters: The influence of bombarding conditions. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 140:311, 1998.
- [196] A. Wucher, N.Kh. Dzhemilev, I.V. Veryovkin, and S.V. Verkhoturov. Fragmentation lifetimes and the internal energy of sputtered clusters. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 149:285, 1999.
- [197] A. Wucher and B.J. Garrison. Unimolecular decomposition in the sputtering of metal clusters. *Phys. Rev. B*, 46(8):4855, 1992.
- [198] A. Wucher and M. Wahl. The formation of clusters during ion induced sputtering of metals. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 115:581, 1996.
- [199] W. Wurth, G. Rocker, P. Feulner, R. Scheurer, L. Zhu, and D. Menzel. Core excitation and deexcitation in argon multilayers: Surface- and bulk-specific transitions and autoionization versus Auger decay. *Phys. Rev. B*, 47(11):6697, 1993.
- [200] M. Wuttig and J. Thomassen. Structure determination for Fe films on Cu(100). *Surf. Sci.*, 282(3):237, 1993.
- [201] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. Fink, W. Speier, and J. C. Fuggle.  $L_{2,3}$  absorption spectra of lighter 3d transition metals. *Phys. Rev. B*, 32(8):4905, 1985.
- [202] R. J. Van Zee, S. Li, and W. Weltner.  $Gd_2$ : The highest spin diatomic molecule? *J. Chem. Phys.*, 100(5):4010, 1994.



# Danksagung

Diese Arbeit entstand in den Jahren 2002 bis 2005 in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Wilfried Wurth.

Mein hauptsächlicher Dank gilt Wilfried Wurth, der meine Arbeit betreut und begleitet und mich dabei nicht zuletzt durch seine Führungskompetenz beeindruckt hat. Ich schließe mich den Worten des Managementberaters S. Buchholz an: „Führen heißt erklären, begeistern, überzeugen, helfen, ermöglichen, vorleben, vorbedenken“. Wilfried - das alles hast du immer wieder unter Beweis gestellt. Vielen Dank.

Darüber hinaus möchte ich mich für die Unterstützung all derer bedanken, die ebenfalls zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Das waren

- Leif, Michael M., Robert, Uta und Tobias, die im Labor und auf Messzeiten mitgearbeitet und mitgedacht haben
- Tobias, Michael M. und Sybille, die zahlreiche und wertvolle Anmerkungen zu meinem Manuskript gegeben haben
- Franz, der als mein Büronachbar immer ein offenes Ohr für mich hatte
- Michael und Alexander, die für anregende Diskussionen stets zu haben waren
- Annette, Edlira, Jon, Michael W., Mitsuru und Viji, die mich immer wieder moralisch unterstützt haben
- Holger und Sven, die für alle erdenklichen technischen Fragen Lösungen parat hatten
- Marlis, die alle möglichen und unmöglichen Verwaltungsangelegenheiten geklärt hat
- Herr Fleig und Herr Spikofsky - stellvertretend für die mechanischen und elektronischen Werkstätten - die hervorragend gearbeitet haben
- die BESSY Mitarbeiter, die mich während Messzeiten unterstützt haben
- das Ministerium für Bildung und Forschung (BMBF), das die finanziellen Mittel bereit gestellt hat (KS1 GUB/5)
- meine Frau Sybille, die mich in jeglicher Hinsicht fantastisch unterstützt hat.

Vielen Dank euch allen!