

**Magnetische Momente
massenselektierter CoPd und FePt
Legierungscluster auf Ni/Cu(100)
untersucht mittels XMCD**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Department Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Steffen Fiedler
aus Hamburg

Hamburg

2010

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. Wilfried Wurth Prof. Dr. Markus Drescher
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. Wilfried Wurth Dr. Gerhard Grübel
Datum der Disputation:	24.09.2010
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Dr. Georg Steinbrück
Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. Joachim Bartels
Dekan der Fakultät Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften:	Prof. Dr. Heinrich Graener

Magnetische Momente massenselektierter CoPd und FePt Legierungscluster auf Ni/Cu(100) untersucht mittels XMCD

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden die magnetischen Bahn- und Spinmomente von kleinen deponierten Übergangsmetallclustern auf Ni/Cu(100) untersucht. Dabei werden Einflüsse von Palladium- bzw. Platinatomen auf die magnetischen Eigenschaften von Kobalt- bzw. Eisenclustern durch Herstellung massenselektierter Legierungscluster analysiert. Die magnetischen Momente werden anhand von elementspezifischen Anregungen mit zirkular polarisierter weicher Röntgenstrahlung über die Methode des XMCD extrahiert.

Die deponierten Cluster bestehen aus maximal vier Atomen und zeigen eine starke Sensitivität der magnetischen Eigenschaften auf einzelne Konstituenten. Für die reinen Kobaltcluster wurde eine nicht-lineare Abhängigkeit der magnetischen Bahnmomente von der Anzahl der Atome im Cluster gefunden. Zugabe eines Palladiumatoms mit einer größeren Spin-Bahn-Kopplung im Vergleich zu den Kobaltatomen erhöht jeweils das Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten beim Co-Monomer und beim Co-Dimer.

Bei den Eisenclustern konnte für den Monomer und den Dimer in sehr guter Übereinstimmung mit neueren theoretischen Berechnungen kein Unterschied festgestellt werden. Eine Zugabe von Platinatomen führt bei den untersuchten Eisenclustern zu einer Reduzierung des Bahnmomentes aber zu einer Vergrößerung des Spinmomentes. Weiterhin lässt der Vergleich von Eisen- und Kobaltclustern darauf schließen, dass die atomaren Größen der elementaren magnetischen Momente für die Cluster eine entscheidende Rolle spielen.

Magnetic Moments of mass-selected CoPd and FePt Alloy Clusters on Ni/Cu(100) examined via XMCD

Abstract

Magnetic orbital and spin moments of small deposited transition metal clusters on Ni/Cu(100) are investigated. The influence of palladium and accordingly platinum atoms on the magnetic properties of cobalt and iron clusters are analyzed by preparing mass-selected alloy clusters. The magnetic moments are extracted using element-specific excitation with circular polarized soft x-rays via the measuring method of XMCD.

The deposited clusters consists of four atoms at most and they show strong sensitivity of the magnetic properties on individual constituents. For the pure cobalt clusters a non-linear dependence of the orbital moments on the number of atoms within the cluster is found. Adding a palladium atom with a stronger spin-orbit-coupling compared to the cobalt atoms increases the ratio of the orbital to spin moments in Co monomers and Co dimers.

In the case of iron clusters the results for the monomer and the dimer are in very good agreement with recent theoretical calculations and no difference of the magnetic moments is found between them. Adding of platinum atoms leads to a decrease of the orbital moments but to an enhancement of the spin moments. Furthermore a comparison between iron and cobalt clusters suggests, that the elementary quantities of the magnetic moments present in the corresponding atoms also play a decisive role for the properties of the clusters.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
2	Theorie	12
2.1	Atome und Magnetismus	12
2.1.1	Elektronenzustände und Bindungsenergien im Atom	12
2.1.2	Hund'sche Regeln	15
2.2	Cluster	18
2.3	Eigenschaften der 3d-Übergangsmetalle und einiger ihrer Legierungen . .	21
2.4	Magnetismus von dünnen Schichten und Nanostrukturen	27
2.4.1	Nickel auf Cu(100)	32
2.4.2	Magnetische Eigenheiten von Clustern	34
2.4.3	Experimentelle Methoden zur Bestimmung des magnetischen Moments	36
2.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie	38
2.5.1	Allgemeines	38
2.5.2	Röntgendichroismus	41
2.5.3	Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus (XMCD)	42
2.5.4	Berechnung magnetischer Momente mit Hilfe der Summenregeln .	47
2.5.5	Anwendbarkeit der Summenregeln	48
3	Experiment und Labor-Messungen	50
3.1	Beschreibung des Experiments	50
3.1.1	Clustererzeugung	50
3.1.2	Probenpräparation	52
3.1.3	Soft Landing	56
3.2	Synchrotronstrahlungsquelle: Bessy II	57
3.2.1	UE52-SGM	58
3.2.2	Datenerfassung	59

3.3	Massenspektren	61
4	Ergebnisse und Diskussion	67
4.1	Messdaten und Auswertung der Daten	67
4.2	XAS: Co auf Cu(100) und Ni/Cu(100)	73
4.3	XMCD: Ferromagnetische Unterlagen	77
4.3.1	Ultradünne Eisenschichten auf Cu(100)	77
4.3.2	Ultradünne Nickelschichten auf Cu(100)	80
4.4	XMCD: Co-Cluster auf Ni/Cu(100)	88
4.4.1	Absolute Momente pro Atom	92
4.4.2	Rolle der Unterlage und Vergleich mit Co auf Pt(111)	93
4.4.3	Fazit	99
4.5	XMCD: Co-Legierungscluster	100
4.5.1	CoPd auf Ni/Cu(100)	100
4.5.2	CoPt auf Fe/Cu(100)	107
4.5.3	Fazit	108
4.6	XMCD: Fe-Cluster auf Ni/Cu(100)	109
4.6.1	Vergleich mit theoretischen Berechnungen	112
4.6.2	Magnetischer Dipolterm	114
4.6.3	Absolute Momente pro Atom	115
4.6.4	Vergleich mit anderen Literaturwerten	117
4.6.5	Fazit	118
4.7	XMCD: FePt-Cluster auf Ni/Cu(100)	119
4.7.1	Mögliche Einflüsse auf das magnetische Bahnmoment	121
4.7.2	Diskussion	122
4.7.3	Fazit	127
5	Zusammenfassung und Ausblick	128
	Literaturverzeichnis	133

1 Einleitung

Ein Großteil der heutigen Technologie wäre ohne eine kontinuierliche Verkleinerung von Komponenten nicht realisierbar gewesen. Für diesen Bereich hat sich heutzutage die Bezeichnung „Nanotechnologie“ etabliert, bei der viele Anwendungen auf der Clusterphysik beruhen. Cluster sind ganz allgemein Ansammlungen von Atomen, die eine bestimmte Anzahl von Atomen nicht überschreiten (s. Unterkapitel 2.2 auf Seite 18).

Etwa 400.000 wissenschaftlicher Literaturquellen mit Bezug auf „Nanotechnologie“ und sogar weit mehr als 3 Millionen über das Gebiet der „Cluster“, sprechen auch für ein großes wissenschaftliches Interesse an diesen Themen¹. Ohne Zweifel besitzen derartige Systeme häufig herausragende elektrische, chemische, strukturelle oder magnetische Eigenschaften [112], die zu bedeutenden Anwendungen wie z. B. der magnetischen Kühlung [149], der Steuerung von Katalyseprozessen [81] oder zur Entwicklung von Informationsspeichermedien [57, 92, 76] führten. Die Ursache für die „außergewöhnlichen“ Eigenschaften von Nanostrukturen und Clustern liegt in der geringen Anzahl von Atomen im System. Dadurch erhält jedes einzelne dieser Atome eine höhere Gewichtung und somit können die physikalischen Größen auch bei kleinen Änderungen am System (z. B. der Hinzufügung eines einzelnen Atoms) zum einen sehr labil reagieren als auch schwer vorhersagbar sein (s. Abbildung 1.1 sowie Ref. [95]).

Erst bei größeren Clustern bzw. Nanopartikeln findet ein allmählicher Übergang zu Festkörpereigenschaften statt, so dass eine bestimmte physikalische Messgröße zwar noch nicht unbedingt proportional zur Größe des Systems aber dennoch lediglich quasi-kontinuierlichen Schwankungen unterworfen ist. Bei kombinierten Systemen unterschiedlicher Größenordnungen wie z. B. Clustern auf Oberflächen können wiederum andere Abhängigkeiten erwartet werden. Eine reine Größenabhängigkeit ist bei einzelnen nicht wechselwirkenden Objekten gegeben. Als anderes Extrem könnte ein nanostrukturierter Festkörper gelten. Bei magnetischen Nanostrukturen werden z. B. die Eigenschaften auch wesentlich durch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Strukturen und nicht nur durch deren Größe bestimmt [112].

¹Zahlenangaben laut Ergebnis einer Suchanfrage auf der Webseite „<http://scholar.google.de/>“.

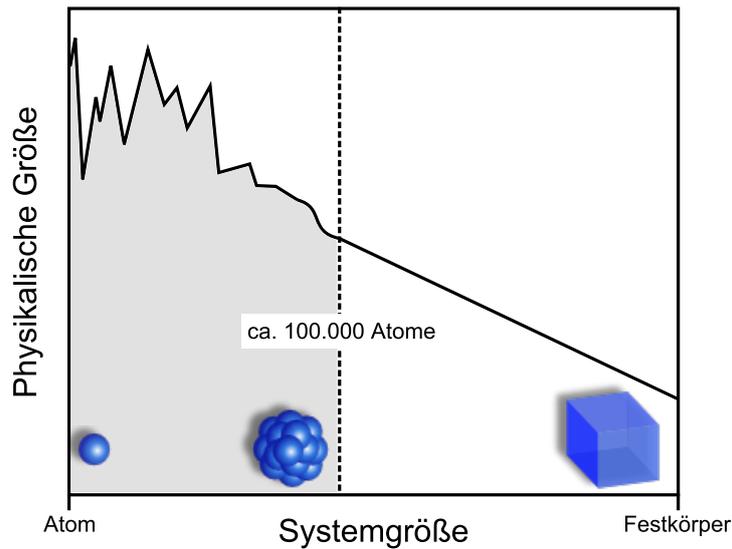


Abbildung 1.1: Entwicklung einer physikalischen Größe in Abhängigkeit der Systemgröße. Bei sehr kleinen Systemen treten sogenannte „Quantum-Size“-Effekte auf (unteres Ende der Größenskala). Vergleiche auch Tabelle 2.2 auf Seite 19.

Für magnetische Systeme bringt eine Symmetriebrechung bzw. eine Änderung der Koordination nächster Nachbarn an Oberflächen neue Eigenheiten wie z. B. eine senkrechte magnetische Anisotropie (s. Unterkapitel 2.4, S. 27) oder erhöhte magnetische Momente mit sich [193]. Dies sind zwei Eigenschaften, die insbesondere für magnetische Speichermedien sehr von Interesse sind. Große magnetische Momente erleichtern das Auslesen der Daten und eine große magnetische Anisotropie, deren mikroskopischer Ursprung die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die Ligandenfelder sind, wird für die thermische Langzeitstabilität benötigt. Der isotrope Spin, der einen Großteil des magnetischen Momentes ausmacht, wird durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung entlang des Bahndrehimpulses ausgerichtet (bzw. andersherum). Im Wesentlichen kann nur letzterer aufgrund der Ligandenfelder, die durch die Ladungsverteilungsasymmetrie der Umgebung hervorgerufen werden, eine bestimmte Ausrichtung bevorzugen. Durch die Spin-Bahn-Kopplung stellt sich damit auch der Spin gemäß der geometrischen Gegebenheiten des Systems, die es zu optimieren gilt, ein (s. Abbildung 1.2).

Die bei Raumtemperatur stabilen ferromagnetischen Materialien Eisen, Kobalt und Nickel besitzen alle eine recht kleine Spin-Bahn-Wechselwirkung der für den Magnetismus relevanten 3d-Elektronen. Weiterhin zeichnet sich dagegen Eisen z. B. durch eine sehr hohe Sättigungsmagnetisierung und Kobalt durch ein (für 3d-Metalle) besonders großes magnetisches Bahnmoment aus. Vor allem Kobalt wird deshalb als Legierung mit ande-

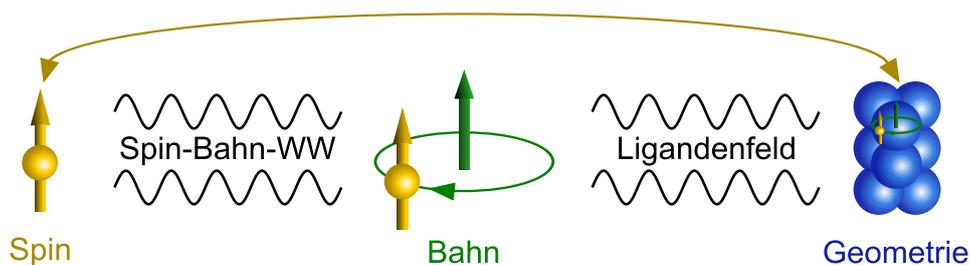


Abbildung 1.2: Kopplungsschema. Der isotrope Spin ist indirekt über die Spin-Bahn-Kopplung (Spin-Bahn-WW) an die Geometrie „gekoppelt“.

ren Materialien (z. B. Platin) bereits heute als informationstragendes Material in Festplattenlaufwerken eingesetzt [153]. Durch „Legierung“ unterschiedlicher Materialien (z. B. Kobalt und Platin) versucht man, gewünschte magnetische Eigenschaften zu erzielen und auf diese Weise z. B. die großen magnetischen Momente der 3d-Übergangsmetalle (Kobalt) mit den hohen Spin-Bahn-Kopplungsenergien schwererer Atome wie z. B. den 4d-Übergangsmetallen (Palladium) oder den 5d-Übergangsmetallen (Platin) zu kombinieren.

Um eine tatsächliche Anwendung oder fundamentale Eigenschaften daraus abzuleiten, bedarf es sicher der Zusammenarbeit von Chemikern, Physikern und Materialwissenschaftlern. In dieser Arbeit sollen einige grundlagenorientierte Untersuchungen zu deponierten kleinen Kobalt-Palladium- und Eisen-Platin-Clustern auf magnetischen Schichten (Nickel) beschrieben werden. Um die magnetischen Bahn- und Spinnmomente solcher verdünnter Proben überhaupt messen zu können, benötigt man eine Messmethode, die zum einen in der Lage ist, diese beiden Größen getrennt voneinander zu bestimmen und die zum anderen sehr sensitiv auf diese Größen ist. Wie sich später im Abschnitt 2.4.3 auf Seite 36 zeigen wird, ist insbesondere die Methode des XMCD („X-ray Magnetic Circular Dichroism“) bestens dafür geeignet.

Die Absorptionskanten von Eisen und Kobalt befinden sich im für „Soft-X-ray“-Strahlrohre typischen Energiebereich und haben einen sehr großen Absorptionswirkungsquerschnitt für Röntgenstrahlung in resonanter Anregung. Außerdem besitzen sie, wie oben bereits erwähnt, herausragende magnetische Eigenschaften. Moderne Synchrotronstrahlungsquellen liefern darüber hinaus genügend Röntgenstrahlintensität, um derartige Experimente durchzuführen (s. Abbildung 1.3).

Diese Arbeit umfasst 5 Kapitel. Im Anschluss an diese Einleitung werden einige theoretische Grundlagen zu Clustern, Magnetismus, den 3d-Übergangsmetallen sowie der Messmethode der Röntgenabsorptionsspektroskopie vermittelt. In Kapitel 3 wird dann

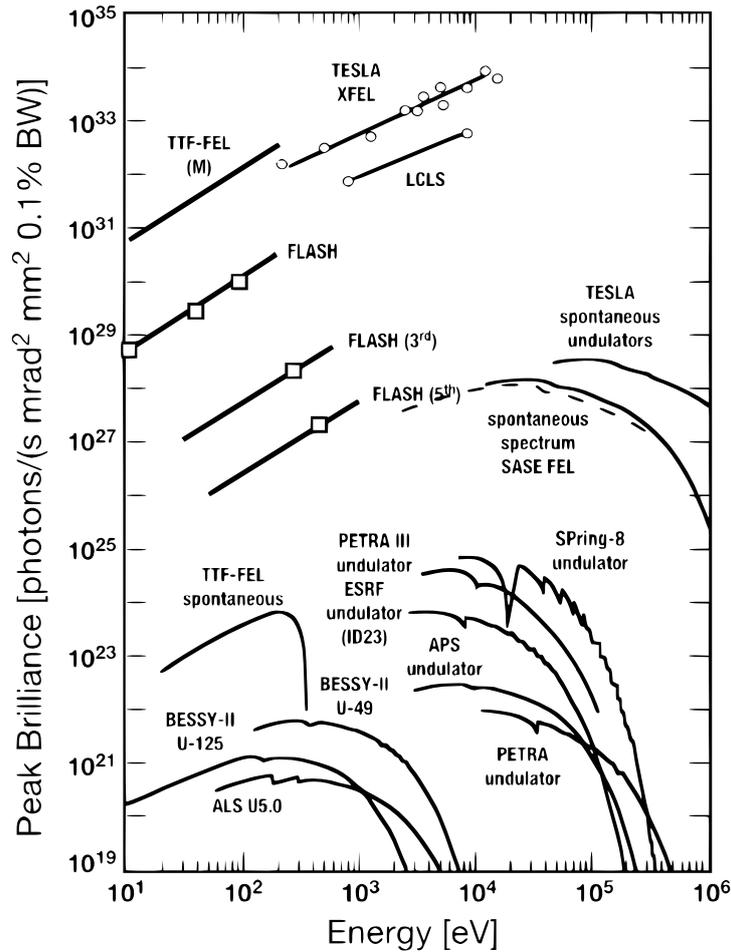


Abbildung 1.3: Berechnete Spitzen-Brillanzen einiger „Insertion Devices“ von Speicherringanlagen der 3. Generation aus Ref. [51].

das Experiment sowie die Synchrotronstrahlungsquelle Bessy II in Berlin, an der die Experimente durchgeführt worden sind, vorgestellt. Die Vorgehensweise bei der Durchführung der Messungen wird dabei erklärt und einige Massenspektren von Clustern werden gezeigt. In Kapitel 4 werden die Messergebnisse präsentiert. Diese beinhalten Absorptionsspektren der ultradünnen magnetischen Eisen- und Nickelunterlagen, die zur Magnetisierung der deponierten Cluster verwendet werden, und die eigentlichen Messungen an den Clustern. Zuerst sind die Ergebnisse von reinen Kobaltclustern und Kobaltlegierungsclustern auf Cu(100) bzw. Ni/Cu(100) dargestellt. Danach folgt die Diskussion der Eisencluster und der Eisen-Platin-Cluster auf Ni/Cu(100). Im letzten Kapitel ist eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick auf mögliche weiterführende Experimente gegeben.

2 Theorie

2.1 Atome und Magnetismus

Bei den wesentlichen Messgrößen der Cluster in dieser Arbeit handelt es sich um magnetische Momente, die aus der experimentellen Bestimmung der Erwartungswerte von Bahndrehimpuls und Spin im Grundzustand der zu untersuchenden Systeme erhalten werden. Diese werden sich in erster Linie an den atomaren Eigenschaften der betrachteten Elemente orientieren. Eine kurze Beschreibung der atomaren Eigenschaften im Bezug auf die magnetischen Momente folgt daher im Anschluss.

2.1.1 Elektronenzustände und Bindungsenergien im Atom

In einem isolierten (freien) Atom im Grundzustand befindet sich jedes einzelne Elektron in einem gebundenen Zustand mit einer Gesamtenergie $E < 0$. E beinhaltet ohne Berücksichtigung der magnetischen Wechselwirkungen im Wesentlichen die kinetische Energie und die potentielle Energie des Elektrons. Für ein einzelnes Elektron in einem kugelsymmetrischen Potential eines Atoms ist dann eine Beschreibung durch die bekannte Schrödinger-Gleichung in sphärischen Koordinaten sinnvoll (s. z. B. Ref. [44]). Die Lösung führt zu Quantenzahlen n , l und m_l mit den gleichen Energiewerten wie das anschauliche Bohrsche Atommodell. Bei diesem wurde erstmals die Quantisierung des Bahndrehimpulses postuliert und mit den orbitalen magnetischen Momenten in Verbindung gebracht [25]. Eine weitere Quantenzahl s bzw. m_s des Spins ist im Prinzip nur mit der aus einer relativistischen Verallgemeinerung der Schrödingergleichung resultierenden Dirac-Gleichung zu erklären (s. z. B. Ref. [129]). Experimentell wurde der Elektronenspin das erste Mal im sogenannten „Stern-Gerlach-Experiment“ anhand der Ablenkung von Silberatomen in einem inhomogenen Magnetfeld nachgewiesen [71].

Es sind diese beiden Eigenschaften der Elektronen im Atom, nämlich der Bahndrehimpuls l und der Spin s , die letztlich auch in Clustern, dünnen Materialsichten und Festkörpern zu messbaren magnetischen Momenten führen können. Bahndrehimpuls l und

Spin s sind durch die sogenannte Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht unabhängig voneinander. Dafür benötigt man eine weitere Quantenzahl j , die den Gesamtdrehimpuls unter Berücksichtigung der gegenseitigen Ausrichtung (Kopplung) von \vec{l} und \vec{s} angibt. Der vollständige Parametersatz zur Charakterisierung des Quantenzustandes eines Elektrons nach dem oben erwähnten Modell ist hier nochmal zusammengestellt.

1. die **Hauptquantenzahl** $n = \{1, 2, 3, \dots\}$, die den Radialanteil der Wellenfunktion des Elektrons ($\psi(r)$) festlegt. Sie gibt ebenfalls die Anzahl der Knoten der Wellenfunktion an, welche $(n-1)$ beträgt.
2. die **Drehimpulsquantenzahl** $l = \{0, 1, 2, 3, \dots, n - 1\}$ bzw. ihre Projektionsquantenzahl $m_l = \{-l..l\}$ für den Bahndrehimpuls bezüglich einer bestimmten Richtung, die den Winkelanteil der Wellenfunktion ($\psi(\vartheta, \varphi)$) angeben. Bei einem Erwartungswert von $m_l \neq 0$ wird die Rotationssymmetrie der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons um den Atomkern aufgehoben.
3. die **Spinquantenzahl** $s = 1/2$ (bzw. $m_s = \pm 1/2$) des Elektronenspins, der sich im Wesentlichen wie ein Drehimpuls verhält.
4. und die **Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses** j , der bei gegebenen Quantenzahlen l und s die relative Ausrichtung der beiden Drehimpulse zueinander beschreibt. Hierbei gibt es $(2s + 1)(2l + 1)$ verschiedene sogenannte Kopplungsmöglichkeiten, die aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung resultieren.

Ohne sämtliche Wechselwirkungen wäre also der Grundzustand eines Atoms $(2s + 1)(2l + 1)$ -fach entartet. Die Spin-Bahn-Kopplung hebt die Entartung bezüglich der relativen Orientierung von \vec{l} und \vec{s} auf.

Bei der Kopplung von \vec{l} und \vec{s} ist die Kopplungsstärke entscheidend und man unterscheidet im Wesentlichen zwei gut definierbare Grenzfälle, nämlich den der „schwachen Kopplung“ bei dem der Bahndrehimpuls und der Spin für sich genommen „gute“ Quantenzahlen sind und den Fall der „starken Kopplung“ bei dem nur noch die Summe, also j , eine „gute“ Quantenzahl ist. Eine „schwache Kopplung“ gilt für leichte Kerne mit niedrigen Kernladungszahlen Z , bei denen die vorhandenen Coulombwechselwirkungen viel größer als die Spin-Bahn-Wechselwirkungen sind ($H_{Coulomb} \gg H_{SB}$)¹. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist für die magnetokristalline Anisotropieenergie verantwortlich

¹Die Feinstrukturaufspaltung (Unterschiede in der Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie zweier) ist proportional zu Z^4/n^3 und der Energieunterschied zwischen verschiedenen L-Termen lediglich proportional zu Z^2/n^3 [44].

(Unterkapitel 2.4, S. 27) und kann aus dem Skalarprodukt von \vec{l} und \vec{s} eines Elektrons sowie einer Kopplungskonstanten anhand von Gleichung 2.1 beschrieben werden, wenn m_e die Masse des Elektrons bezeichnet.

$$H_{SB} = \xi_{nl}(r) \vec{s} \cdot \vec{l} \quad ; \quad \xi_{nl}(r) = -\frac{e \hbar^2}{2 m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\Phi}{dr} = \frac{\mu_0 Z e^2 \hbar^2}{8 \pi m_e^2 r^3} \quad (2.1)$$

Dabei wird der positive Erwartungswert $\zeta_{nl} = \langle \xi_{nl}(r) \rangle$ im Allgemeinen als Spin-Bahn-Parameter oder als Spin-Bahn-Kopplungskonstante bezeichnet [162]². Die zweite Äquivalenz für $\xi_{nl}(r)$ gilt für $\Phi = Z e / (4 \pi \epsilon_0 r)$. Meist kann man weiterhin bei mehreren Elektronen die Wechselwirkung zwischen Bahnmoment und Spin unterschiedlicher Elektronen vernachlässigen und dafür z. B. ein effektives Potential Φ_{eff} verwenden [129].

Bei mehreren Elektronen muss außerdem die Coulombwechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen, $H_{Coulomb} = \sum_{i < j} e^2 / (4 \pi \epsilon_0 |\vec{r}_j - \vec{r}_i|)$, an den Orten \vec{r}_i bzw. \vec{r}_j berücksichtigt werden. Daraus ergeben sich zwei weitere Energieterme, die die Wechselwirkungen zwischen je zwei Elektronen mit den Bahndrehimpulsen \vec{l}_i bzw. \vec{l}_j und den Spins \vec{s}_i bzw. \vec{s}_j beschreiben. Diese Energiebeiträge werden ebenso wie die Spin-Bahn-Wechselwirkung durch die sogenannten Hund'schen Regeln abgeschätzt, die im nächsten Abschnitt angegeben werden.

Aus der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen und dem Pauli-Prinzip resultiert die für den Ferromagnetismus existenzielle Austauschwechselwirkung $H_{Austausch}$. Im Heisenberg-Modell lässt sie sich durch das Austauschintegral J_{ij} , welches als Integral der elektrostatischen Energie über den Überlapp der Elektronen-Wellenfunktionen definiert ist, und die Spins \vec{s}_i und \vec{s}_j der Elektronen darstellen.

$$H_{Austausch} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (2.2)$$

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(\vec{r}_i) \psi_j(\vec{r}_j) \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 |\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \psi_i^*(\vec{r}_j) \psi_j^*(\vec{r}_i) d^3 r_i d^3 r_j$$

Durch Gleichung 2.2 wird die energetisch bevorzugte gegenseitige Orientierung der Elektronenspins \vec{s}_i und \vec{s}_j bestimmt, während die Spin-Bahn-Wechselwirkung (Gleichung 2.1) die gegenseitige Ausrichtung von $\vec{l}_{i,j}$ und $\vec{s}_{i,j}$ definiert. Das Heisenberg-Modell gilt dabei sogar für die Kopplung von atomaren Spins [162]³.

²Im Folgenden wird für die Größe „ ζ_{nl} “ nur noch die Schreibweise „ ξ “ verwendet.

³Es muss allerdings erwähnt werden, dass bei mehreren Elektronen, die untereinander wechselwirken, das obige Atommodell seine Gültigkeit verliert. Es existieren für Mehrelektronensysteme nur Näherungsmodelle.

Der oben genannte Fall der „schwachen“ Kopplung ist im Wesentlichen für Eisen, Kobalt und Nickel zumindest für die d-Zustände, also für die hier untersuchten Systeme gegeben und wird als „LS-“ oder „Russell-Saunders-Kopplung“ bezeichnet. Unter diesen Voraussetzungen sind der Gesamtdrehimpuls und der Gesamtspin wohldefinierte Größen und ergeben sich aus der Vektoraddition der Drehimpulse und Spins einzelner Elektronen:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad ; \quad |\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \hbar \quad (2.3)$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad ; \quad |\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar \quad (2.4)$$

L und S addieren sich dann wiederum zum Gesamtdrehimpuls J. Bei vollständig gefüllten Schale mit festgelegtem „n“ und „l“ nehmen die Elektronen alle zur Verfügung stehenden Unterzustände ein und die Gesamtdrehimpulse addieren sich jeweils zu Null (S=L=J=0). Für alle nicht vollständig gefüllten Schalen gelten nur im Fall der LS-Kopplung die folgenden Hund’schen Regeln für die energetische Besetzungsreihenfolge der Elektronenzustände im Atom.

2.1.2 Hund’sche Regeln

Anhand der Hund’schen Regeln lassen sich die drei Quantenzahlen S, L und J bestimmen, die für ein betrachtetes Atom im Fall der LS-Kopplung zum energetisch niedrigsten Zustand (den Grundzustand) führen. Die folgenden Überlegungen beziehen sich auf eine beliebige teilweise gefüllte Schale (mit festgelegten Quantenzahlen n und l), wobei N die Anzahl der Elektronen in dieser teilweise gefüllten Schale bezeichnet.

1. Der **Gesamtspin S** ist **maximal** („Spin-Spin-Kopplung“). Um die gegenseitige Coulombabstoßung weitestgehend zu vermeiden nehmen die Elektronen (so weit möglich) antisymmetrische Ortswellenfunktionen ein. Nach dem Pauli-Prinzip muss dann die Spinwellenfunktion symmetrisch sein. Die inneratomare Austauschwechselwirkung führt also zur Spinparallelität soweit dabei keine nach dem Pauli-Prinzip verbotenen identischen Zustände eingenommen werden.

$$S = \frac{1}{2} \{(2l+1) - |2l+1-N|\} \quad (2.5)$$

2. Der **Gesamtdrehimpuls L** ist **maximal** („Bahn-Bahn-Kopplung“). Dies gilt soweit es sich mit dem Pauli-Prinzip sowie der 1. Regel vereinbaren lässt und führt ebenfalls zu einer Verringerung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

$$L = S |2l + 1 - N| \quad (2.6)$$

3. Der **Gesamtdrehimpuls J** nimmt **extremale** Werte unter den Voraussetzungen der ersten beiden Regeln an („Spin-Bahn-Kopplung“). Und zwar gilt:

- a) **J** ist **maximal** für eine weniger als halb gefüllte Schale mit $N \leq 2l + 1$. Das heißt, die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie ist größer als Null und damit die Anordnung von L und S parallel, also:

$$J = L + S$$

- b) **J** ist **minimal** für eine mehr als halb gefüllte Schale mit $N \geq 2l + 1$. Das heißt, die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie ist kleiner als Null und damit die Anordnung von L und S antiparallel, also:

$$J = |L - S|$$

- c) **J** ist gleich **Null** für eine genau halb gefüllte Schale mit $N \equiv 2l + 1$. Zusammen ergibt dies:

$$J = S |2l - N| \quad (2.7)$$

Bei magnetischen Systemen beträgt die Austauschwechselwirkungsenergie im allgemeinen mehr als 1 eV. Dadurch ist das durch die Regeln „1.“ und „2.“ definierte energetisch niedrigste (LS-)Multipllett ausschließlich von Bedeutung. Die 3. Regel ist dagegen etwas lockerer. Hier sind nicht immer die entsprechenden Zustände nach dieser Regel wichtig [129]. Es kann also z. B. sein, dass durch die Spin-Bahn-Kopplung keine vollständige Parallelität bzw. Antiparallelität von L und S erreicht werden kann.

Für mehr als halb gefüllte d-Schalen kann man nach den Hund'schen Regeln folgende Grundzustände erhalten (s. Tabelle 2.1). In der ersten Spalte von Tabelle 2.1 stehen die Elektronenkonfigurationen mit der Anzahl der Elektronen in der d-Schale als Exponenten. Die Elementsymbole in den Klammern dahinter kennzeichnen das Element (die Elemente), bei dem diese Elektronenkonfiguration üblicherweise vorkommt. Der in der drittletzten und letzten Spalte auftretende Term „ T_z “ ist der später noch diskutierte

magnetische Dipolterm bezüglich der z-Achse. Bei den 3d-Übergangsmetallen tritt die

Zustand	$l_z = 2$	$l_z = 1$	$l_z = 0$	$l_z = -1$	$l_z = -2$	L	$2S$	$7T_z$	$\frac{L}{2S}$	$\frac{L}{2S+7T_z}$
d^5 (Cr, Mn)	↓	↓	↓	↓	↓	0	5	0	0	0
d^6 (Fe)	↓↑	↓	↓	↓	↓	2	4	-2	1/2	1
d^7 (Co)	↓↑	↓↑	↓	↓	↓	3	3	-1	1	3/2
d^8 (Ni)	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	3	2	1	3/2	1
d^9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	2	1	2	2	2/3
d^{10} (Cu)	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	0	0	0	-	-

Tabelle 2.1: Grundzustands-Multipletts für die d^n ($n=5..10$)-Elektronenkonfigurationen bezüglich L und S nach den Hund'schen Regeln. Hinsichtlich T_z siehe Ref. [40] und [69].

Elektronenkonfiguration d^9 gar nicht auf und dieser ist deshalb auch in der obigen Tabelle kein Element zugeordnet. Das Element Kupfer trägt deshalb nur ein Elektron in der 4s-Konfiguration. Weiterhin können die tatsächlichen atomaren Elektronenkonfigurationen der Elemente unter Umständen variieren. Zum Beispiel treten beim Nickel-Festkörper Beiträge von d^8 - und d^9 -Anteilen auf. Der Bahndrehimpuls und der Spin sind nach der obigen Tabelle zwar aneinander gekoppelt jedoch ohne externes Magnetfeld immer noch $(2j+1)$ -fach „richtungsentartet“. Bei Anwesenheit eines genügend starken Magnetfeldes besitzen alle Atome mit nicht abgeschlossenen Schalen ein ausgerichtetes magnetisches Moment (s. Tabelle 2.1)⁴.

Da nun Bahndrehimpuls und Spin bezüglich ihrer Quantisierung entlang einer ausgezeichneten Achse fixiert sind, werden M_L und M_S ebenfalls zu „guten“ Quantenzahlen. Sie setzen sich additiv zur Gesamtmagnetisierung zusammen ($M_{gesamt} = M_L + M_S$) und werden durch \vec{L} und \vec{S} bestimmt:

$$\vec{M}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad ; \quad \vec{M}_S = -2\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (2.8)$$

⁴Hierbei sollte man bedenken, dass wiederum die magnetischen Eigenschaften von der Orientierung der magnetischen Momente abhängen. Das führt z. B. zu der in Unterkapitel 2.4 auf Seite 27 behandelten magnetischen Anisotropie.

2.2 Cluster

Als Cluster bezeichnet man im Allgemeinen Ansammlungen von Atomen oder Molekülen mit einer Anzahl von 3 bis etwa 100.000 Atomen [79]. Bei den kleinsten in dieser Arbeit präparierten Objekten handelt es sich demnach eigentlich nicht um Cluster. Sicherlich kann man für ein „Monomer-Cluster“ auch treffender gleich den Begriff „Atom“ verwenden. Ich werde dennoch im späteren teilweise von Monomeren und Dimeren sprechen womit ein- bzw. zweiatomige Cluster gemeint sein sollen. Außerdem handelt es sich im Endzustand bei den Clustern durchgehend um gelandete Cluster, so dass z. B. auch einatomige Cluster (Atome) auf der Oberfläche „Quasi-Cluster“ bilden, indem sie mit den Oberflächenatomen der Unterlage eine gewisse Bindung eingehen⁵.

Wie in der Einleitung schon herausgestellt wurde, zeigen Cluster recht unterschiedliche und teilweise unerwartete Eigenschaften, so dass für sie keine generelle Theorie existiert. Sie verhalten sich meist sehr viel „atomähnlicher“ als größere Systeme des gleichen Elementes. Dies gilt z. B. auch für die magnetischen Eigenschaften, die vom atomaren Magnetismus zurückbleiben (s. 2.1 auf S. 12). Einige spezielle Besonderheiten der Cluster sollen hier herausgestellt werden.

Man kann im Wesentlichen zwei Arten von Einteilungen vornehmen, nämlich zum ersten eine Einteilung nach der Größe der Cluster bzw. der Anzahl der Atome und zum anderen nach der Stoffklasse der Atome, nach der sich die Art der Bindung innerhalb des Clusters richtet. Die Betrachtung der möglichen chemischen Bindung der in dieser Arbeit untersuchten 3d-Übergangsmetallcluster ist in sofern interessant, als sie durch Veränderung in den Zuständen im Valenzband führt, welches bei den 3d-Übergangsmetallen das 3d-Band ist. Dieses ist wiederum entscheidend für die magnetischen Eigenschaften der Cluster.

Eine Größeneinteilung von Clustern ist in Tabelle 2.2 aufgeführt [79]. Allerdings kann diese Einteilung nur als grober Anhaltspunkt dienen, da die Größenabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften sehr stark von der Art des Clusters abhängt. Die Einteilung richtet sich nach zwei Extremsituationen, zwischen denen ein allmählicher Übergang erfolgt. Dies ist der Bereich der sehr kleinen Cluster, bei denen die physikalischen Eigenschaften sehr stark von der Anzahl der Atome abhängen und der makroskopische Größenbereich auf der anderen Seite, innerhalb dessen statistische Gesetze bereits gelten.

⁵Wie sich später zeigen wird, benötigt auch ein theoretisches Modell der Cluster auf der Oberfläche die Einbeziehung von weitaus mehr Atomen der Unterlage als diejenigen, die im Cluster selber vorhanden sind.

Bezüglich der chemischen Bindung lassen sich 6 verschiedene Typen unterscheiden [20].

Bezeichnung	Anzahl der Atome bzw. Moleküle	besondere Charakteristika
Mikrocluster	3-12	Es gibt nur Oberflächenatome. Modelle der Molekülphysik sind zutreffend.
Kleine Cluster	13-100	System von Quanteneffekten dominiert. Bandstruktur noch nicht etabliert. Es gibt oft viele isomere Strukturen mit ähnlichen Energieniveaus.
Große Cluster	100..1000	Allmählicher Übergang zu Festkörpereigenschaften.
Mikroskristalle	≥ 1000	Einige Festkörpereigenschaften voll ausgebildet.

Tabelle 2.2: Einteilung von Clustern nach ihrer absoluten Anzahl an Atomen bzw. Molekülen.

Die wichtigsten davon sind die Van-der-Waals-Cluster, die metallischen Cluster, die kovalent gebundenen Cluster und die ionischen Cluster. Sie unterscheiden sich darin, wie stark die elektronische Struktur der Atome bei der Bindung verändert wird bzw. wie stark die Elektronen unterschiedlicher Atome miteinander hybridisieren. Im allgemeinen wird die Stärke der Bindung mit dem Ausmaß der Hybridisierung zunehmen. So sind z. B. die Van-der-Waals-Cluster der Edelgase mit abgeschlossenen Schalen, die im Wesentlichen überhaupt keine Hybridisierung zulassen und nur über induzierte Dipolmomente wechselwirken, am schwächsten gebunden. Die ionischen Cluster sind im Allgemeinen am stärksten gebunden, kommen aber nur bei heteroatomaren Clustern vor, da bei ihnen ein vollständiger Elektronenübergang stattfindet. Auch können bei der Bindung von mehreren Atomen im Cluster Symmetrien vorkommen, die im Festkörper nicht realisiert werden können.

Ein sehr wichtiges Merkmal von Clustern ist die Existenz von sogenannten „magischen Zahlen“ ähnlich wie bei Atomkernen, die meist auf besonders stabile Cluster schließen lassen. Dabei treten geometrische Schalenabschlüsse bei Clustern mit ikosaedrischer Struktur z. B. bei Clustern mit 13, 55, 147, 309, 561 (und so weiter) Atomen auf und elektronische Schalenabschlüsse kommen z. B. bei Atomanzahlen von 2, 8, 20, 40, 58 (und so weiter) zu Stande [43]. Die elektronische Struktur ist aber natürlich wieder für die jeweilige Bindung spezifisch. Für metallische Cluster wurde analog zur spezifi-

schen metallischen Bindung bei metallischen Festkörpern, bei der die Leitungselektronen als delokalisierte Elektronen in Form eines freien Elektronengases beschrieben werden, ein sogenanntes „Jellium-Modell“ [59, 58] entwickelt. Dieses kann vor allem offensichtlich für Alkalimetall-Cluster gut angewandt werden [91]. Abhängig von der Wahl des mittleren Potentials aller Atomkerne, in dem sich die Elektronen bewegen, und von der Anzahl der äußersten Elektronen pro Atom sind nach dem Pauli-Prinzip bei bestimmten Atomanzahlen im Cluster Schalenabschlüsse zu erwarten. Diese wurden z. B. bei Natrium-Clustern im Massenspektrum als besonders stabile Strukturen identifiziert (s. Abbildung 2.1). Geometrische Schalenabschlüsse können hingegen immer dann im

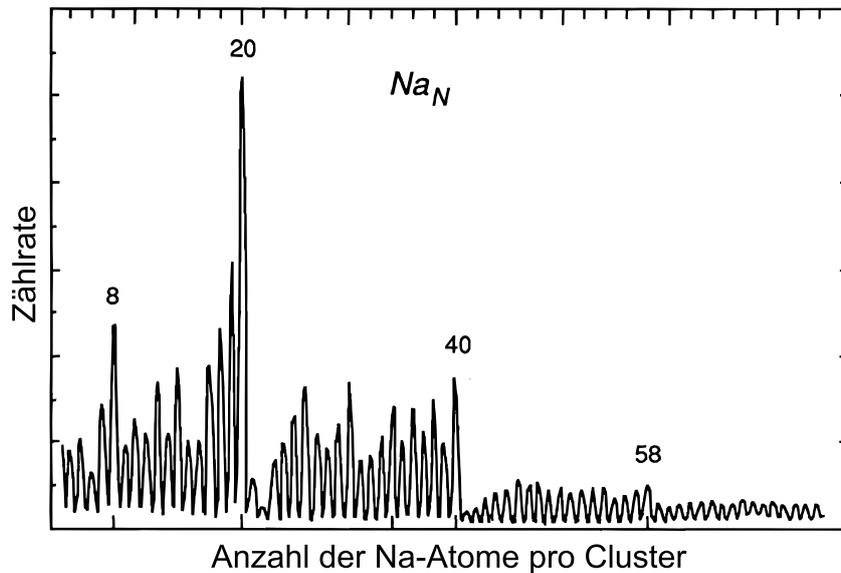


Abbildung 2.1: Massenspektrum von Natrium-Clustern aus Ref. [98]. Bei den gekennzeichneten Atomzahlen im Cluster werden besonders viele Cluster detektiert. Diese entsprechen den magischen Zahlen aus dem Jellium-Modell.

Massenspektrum auftreten, kurz bevor bei einem dem Cluster hinzugefügten Atom eine Änderung in der Anzahl der dabei neu aufgebauten Bindungen im Vergleich zum direkt vorher eingefügten Atom eintritt, also z. B. direkt bevor bei kugelförmigen Clustern eine neue Kugelschale angebrochen wird. Ebenfalls beim Natrium wurden die thermodynamischen Eigenschaften nahe des Schmelzpunktes z. B. bei einem Na_{55} -Cluster auf einen solchen geometrischen Schalenabschluss zurückgeführt [80]. Dies zeigt, dass unterschiedliche Arten von magischen Zahlen auftreten können und die geometrischen und elektronischen Schalenabschlüsse nicht unbedingt korreliert sein müssen.

Insbesondere kann man für deponierte Metallcluster geänderte magische Zahlen erwarten, die auf manchen metallischen Substraten in Erscheinung treten während sie auf

anderen verschwinden [195]. Wenn sich der Cluster nahe genug an das Substrat annähern kann, wird sich unter Umständen das oberste besetzte Energieniveau des Clusters dem Fermi-Niveau des Substrates anpassen. Dies führt zu einer lokalen Ladungsanhäufung und eventuell zu Verschiebung der kernnahen Energieniveaus im Cluster („Core Level Shift“) [122]. Diese Verschiebungen können wir in Form von geänderten 2p-Bindungsenergien bei unseren Clustern beobachten, wenn sie auf unterschiedlichen Substraten deponiert werden.

Weiterhin sind bei den Übergangsmetallclustern zwei wichtige Aspekte zu bedenken. Zum einen ist dies die mögliche Hybridisierung der 4s- mit den 3d-Zuständen. Für freie Eisencluster setzt dieser Effekt vermutlich ab einer Anzahl von 25 Atomen ein [185] während bei freien Kobaltclustern schon ab 20 Atomen ein s-d-Hybridisierung beginnt [116]. Zum anderen können sich die Bindungsverhältnisse prinzipiell durch einen Ladungstransfer verändern. Dies sollte jedoch die hier untersuchten Cluster aufgrund ihres metallischen Charakters weniger stark beeinflussen. Bei kleinen Kobaltclustern erkennt man, wie in Unterkapitel 4.2 auf Seite 73 gezeigt, bereits bei sehr kleinen Clustern ausgeprägte Fähigkeiten zu elektronischen Abschirmung. Nicht zuletzt sollte man im obigen Zusammenhang über die magischen Zahlen auch noch bedenken, dass die magischen Zahlen für elektronische Schalenabschlüsse ja gerade komplementär zu den Zahlen hinsichtlich der Magnetisierung der Cluster sein sollten, da eben volle Schalen kein magnetisches Moment tragen (s. Unterkapitel 2.1 auf S. 12).

Noch komplexer werden die Bindungsverhältnisse beim Übergang zu den Legierungsclustern werden. Dazu sollen im folgenden Unterkapitel einige typische Eigenschaften der 3d-Übergangsmetalle und einiger ihrer Legierungen dargestellt werden.

2.3 Eigenschaften der 3d-Übergangsmetalle und einiger ihrer Legierungen

Die Reihe der 3d-Übergangsmetalle reicht vom Element Scandium mit der Ordnungszahl 21 bis zum Element Zink mit der Ordnungszahl 30. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass die 4s-Zustände mit der höheren Hauptquantenzahl energetisch niedriger liegen als die 3d-Zustände und deshalb vorher mit Elektronen besetzt werden⁶. Gleichzeitig liegen jedoch auch die 4s- und die 3d-Zustände energetisch sehr dicht beieinander, was in diesem Fall zu einer hohen Elektronendichte nahe der Fermienergie führt und für die Ausbildung

⁶Bei der Bildung von Metallkationen werden allerdings über Elektronenabgabe zuerst die 4s-Elektronen entfernt [65].

der für Metalle typischen Energiebänder verantwortlich ist. Gerade deswegen können sie in Verbindungen in vielen verschiedenen Oxidationsstufen vorkommen wie etwa die Eisentome in den zwei- bzw. dreiwertigen Oxiden Fe_2O_3 bzw. Fe_3O_4 . Während die Bindung bei hohen Oxidationsstufen durch einen Ladungsübergang von den Übergangsmetallatomen als Donator zu den andersartigen Atomen (Liganden) als Akzeptor beschrieben werden kann, sind zum anderen auch Bindungen mit stark kovalentem Charakter möglich, bei denen jeweils ein Elektron zweier Bindungspartner gleichermaßen beteiligt ist. Den Beiträgen von 4s- bzw. 3d-Orbitalen an der Bindung wird hierbei unterschiedliches Gewicht beigemessen, wobei der Beitrag der 4s-Orbitale ebenfalls bei hohen Oxidationsstufen größer wird [65].

In den reinen Übergangsmetallfestkörpern bilden sich je nach Besetzung der Orbitale mit Elektronen unterschiedliche Kristallstrukturen. Bei Eisen, Kobalt und Nickel (bcc, hcp und fcc) sind diese alle verschieden (s. Tabelle 2.3). Weiterhin sind insbesondere für Eisen mehrere Übergänge zwischen der kubisch-flächenzentrierten und der kubisch-raumzentrierten Struktur in Abhängigkeit der Temperatur bekannt. Dennoch sind diese drei Elemente hinsichtlich der elektronischen Zustandsdichten im Festkörper nahezu identisch (s. Abbildung 2.3) und sie lassen sich untereinander fast beliebig legieren. Eisen-Kobalt-Legierungen kommen z. B. in der bcc-Kristallstruktur mit einer Kobaltkonzentration von 0 % bis 80 % vor und Kobalt-Nickellegierungen in der fcc-Struktur mit einem Nickelanteil von 10 % bis 100 % [152].



Abbildung 2.2: (a) L1₀-Struktur (CoPt, FePt). (b) L1₂-Struktur (CoPt₃, Fe₃Pt): im ersten Fall stellen also die hellen Kugeln die Platinatome dar und im Fall des Fe₃Pt die dunklen Kugeln.

Weiterhin treten Eisen und Kobalt mit Platin legiert in den sogenannten L1₀- und L1₂-Strukturen auf. Diese sind in Abbildung 2.2 gezeigt. Die geometrische Struktur ist dabei jeweils die des kubisch-flächenzentrierten Gitters und das Mischungsverhältnis in der L1₀-Phase beträgt jeweils 1:1. Die L1₂-Strukturen bilden sich jedoch mit einem unter-

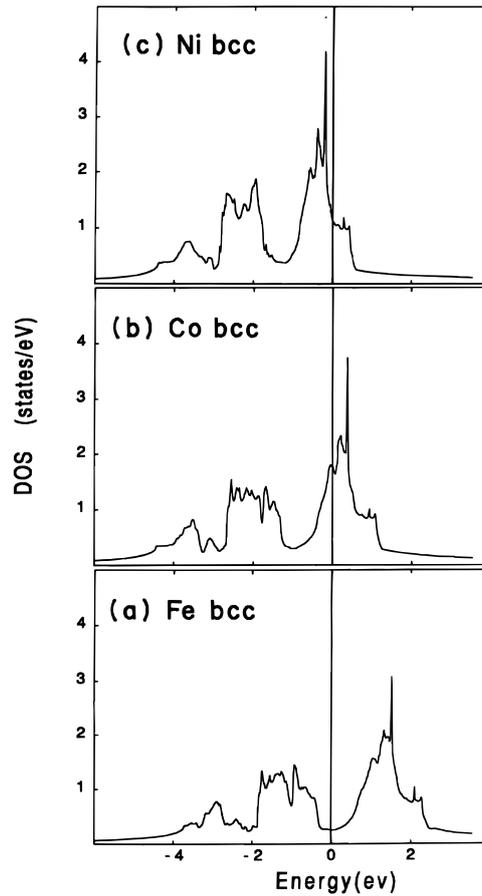


Abbildung 2.3: Berechnete Zustandsdichten der Minoritätsbänder von Eisen, Kobalt und Nickel aus Ref. [152]. Die Fermi-Energie ist als Nullpunkt gewählt. Im Wesentlichen verschiebt sich die Position der Fermi-Energie innerhalb der Zustandsdichte durch die unterschiedliche Besetzungszahl der 3d-Zustände.

schiedlichen Verhältnis, nämlich mit einem relativen Anteil des 3d-Elementes von 1:3 beim Kobalt (Co_1Pt_3) und einem umgekehrten Verhältnis von 3:1 beim Eisen (Fe_3Pt_1) [67]. Die $L1_0$ -Phasen sind sogenannte geordnete Phasen, da sich bei ihr entlang der [001]-Richtung Ebenen aus Eisenatomen bzw. Kobaltatomen mit Ebenen aus Platinatomen abwechseln. Da die Atomradien der 3d-Übergangsmetallelemente kleiner als die des Platins sind (bei Fe sind es etwa 10%), kommt es zu einer tetragonalen Verzerrung. Bei der Eisen-Platin-Legierung betragen die Gitterkonstanten $a = 3,861 \text{ \AA}$ und $c = 3,788 \text{ \AA}$ ($c/a = 0,981$) und bei der Kobalt-Platin-Legierung $a = 3,806$ und $c = 3,684$ ($c/a = 0,968$) [66], so dass die Verzerrung beim Kobalt größer ist. Die $L1_0$ -Phasen zeigen dadurch eine spontane Magnetisierung entlang zur Stapelfolge, also entlang der kürzeren Achse (und senkrecht zur Oberfläche z. B. bei CoPt-Multilagen-Systemen). Die daraus resultierende

sehr große uniaxiale Anisotropie macht sie für besonders hartmagnetische Speichermedien potentiell interessant. Außer der richtigen Zusammensetzung werden auch charakteristische Temperaturen für die Gewinnung unterschiedlicher Phasen benötigt. Wie in den Phasendiagrammen in Abbildung 2.4 gezeigt wird, existieren die geordneten Strukturen bei niedrigeren Temperaturen. Dennoch ist der Ordnungsprozess bei Raumtemperatur so langsam, dass eine bei dieser Temperatur stabile $L1_0$ -FePt-Phase unmöglich herzustellen ist [76]. Im Grunde sind die Phasendiagramme qualitativ einigermaßen ähnlich. Man sieht jedoch, dass für die Eisen-Platin-Legierungen teilweise sehr verschiedene Umwandlungstemperaturen im Vergleich zu den Kobalt-Platin-Legierungen benötigt werden.

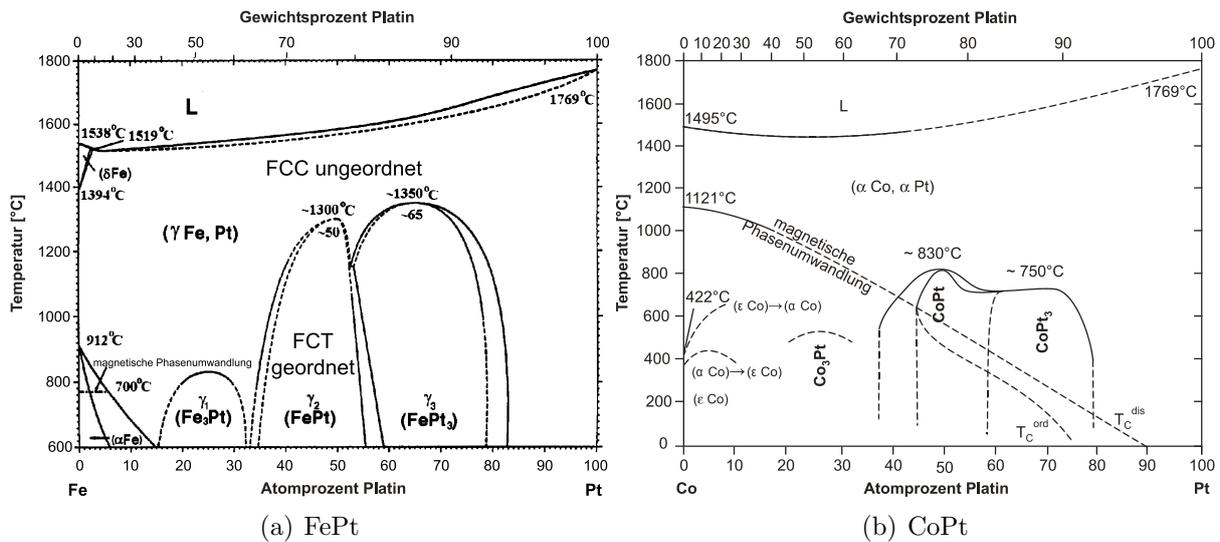


Abbildung 2.4: Phasendiagramme von (a) FePt-Legierungen [188] und (b) CoPt-Legierungen [118].

In Tabelle 2.3 sind außerdem einige Eigenschaften ausgewählter 3d-, 4d- und 5d-Übergangsmetalle angegeben. Palladium hat als einziges aufgeführtes Element (mit Ausnahme von Kupfer) nur vollständig besetzte Schalen. Auch wenn dies bei den 3d-Übergangsmetallen Eisen und Kobalt nicht der Fall ist, besteht im Festkörper eine recht symmetrische Anordnung der Atome und daher eine nahezu isotrope Bindungsgeometrie und Ladungsverteilung [159]. Dennoch kann man dies für Atome in der Nähe von Oberflächen oder insbesondere bei aus wenigen Atomen bestehenden Clustern sicher nicht mehr behaupten. Dann sind unter Umständen verschiedene Geometrien mit eventuell lokal minimalen Energien denkbar.

Hinsichtlich der geometrischen Anordnung der Elektronen in den lokalisierten d-Zuständen kann man die Orbitale von 3d-, 4d- und 5d-Elementen wie in Abbildung 2.5 ver-

Element	Eisen (Fe)	Kobalt (Co)	Nickel (Ni)	Kupfer (Cu)	Palladium (Pd)	Platin (Pt)
Ordnungszahl	26	27	28	29	46	78
Atommasse (u)	55,845	58,93320	58,6934	63,546	106,42	195,084
Anzahl natürlicher Isotope	4	1	5	2	6	5
Elektronenkonfiguration im Atom	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr] 4d ¹⁰	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Gitterkonstante im FK (Å)	2,86 (bcc)	2,51/4,07 (hcp)	3,52 (fcc)	2,86 (fcc)	3,88 (fcc)	3,92 (fcc)
weitere Kristallstrukturen (UT)	fcc (911°C), bcc (1392°C)	fcc (440°C), 3,51 Å				
Elektronegativität (Pauling-Skala)	1,83	1,88	1,91	1,93	2,2	2,28

Tabelle 2.3: Einige ausgewählte Eigenschaften der in dieser Arbeit vorkommenden Elemente. Abkürzungen: FK = Festkörper; UT = Umwandlungstemperatur.

gleichem. Gezeigt ist hier jeweils die Aufteilung in die Basis der fünf d-Orbitale d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} , die als Linearkombinationen der Kugelflächenfunktionen beschrieben werden können („gemischte Zustände“). Weiterhin werden für die folgende Darstellung Orbitale wasserstoffähnlicher Atome (ein Elektron) angenommen, die oft für die Beschreibung von Bindungen in 3d-Metallen herangezogen werden (s. z. B. Ref. [162]). Die Orbitale spiegeln Oberflächen mit konstanter Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi|^2$ (Isoflächen) wider. Hier sind diejenigen Isoflächen gewählt, die bei einem Abstand vom Atomkern, innerhalb dessen sich das Elektron mit 90% Wahrscheinlichkeit aufhält, einen maximalen Wert annehmen. In diesem Fall entspricht dieser Wert etwa 7% (3d), 3% (4d) bzw. 2% (5d) der maximalen Wahrscheinlichkeitsdichte für das Atom überhaupt. Die Berechnung erfolgt in atomaren Einheiten und anhand der effektiven Kernladungszahlen für Kobalt, Palladium und Platin [37, 38]. Man kann sich vorstellen, dass bei unterschiedlichen Atomabständen, wie z. B. bei unterschiedlichen FePt-Legierungen der Überlapp benachbarter Orbitale insbesondere unterschiedlicher Elemente stark variieren kann.

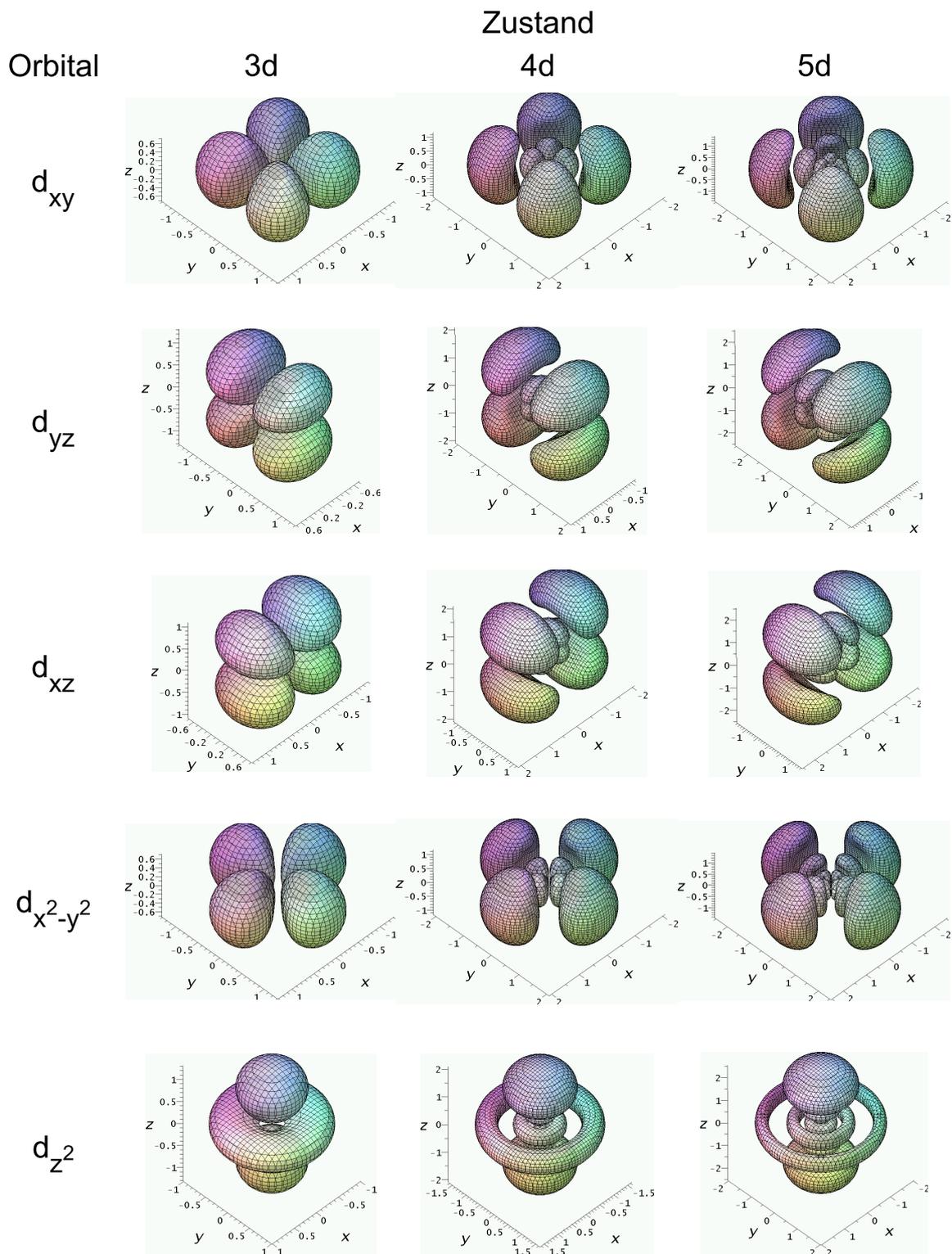


Abbildung 2.5: Darstellung der 3d-, 4d- und 5d-Orbitale für wasserstoffähnliche Atome in der Basis der fünf d-Orbitale d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} in atomaren Einheiten. Weitere Erläuterungen im Text.

2.4 Magnetismus von dünnen Schichten und Nanostrukturen

Der Magnetismus eines Festkörpers wird bestimmt durch die intrinsischen magnetischen Momente der Atome, die gegenseitige Kopplung der magnetischen Momente mehrerer Atome untereinander und möglicherweise für die Ausrichtung der magnetischen Momente bevorzugte Richtungen. Das gesamte magnetische Moment setzt sich aus der Magnetisierung durch das Spinnmoment und dem Anteil des Bahnmomentes aller beteiligten Elektronen zusammen ($\vec{M}_{tot} = \vec{M}_L + \vec{M}_S$).

Wie in Unterkapitel 2.1 auf S. 12 angedeutet wurde, sind hauptsächlich die 3d-Elektronen für das magnetische Moment verantwortlich. Der Anteil der 4s- und 4p-Zustände beträgt nur etwa 5% des Spinnmomentes [159] und trägt ein negatives Vorzeichen. Bei den Festkörpern der 3d-Übergangsmetalle wird weiterhin das magnetische Bahnmoment ausschließlich durch die d-Elektronen bestimmt, welches sehr viel kleiner als das magnetische Spinnmoment ist⁷. Das liegt im wesentlichen daran, dass die spezifische Bindung im Festkörper aufgrund der Überlappung der Wellenfunktionen benachbarter Atome zu einer Minimierung der kinetischen Energie der d-Elektronen durch eine Delokalisierung derselben führt. Die Hybridisierung führt vor allem für die p- und s-Zustände aber auch für die d-Zustände zu einer Verbreiterung der atomaren Energieniveaus, so dass sich Energiebänder ausbilden. Sobald es zu einer energetischen Überlappung der Energieniveaus kommt, verlieren die atomaren Hund'schen Regeln (s. 2.1 auf S. 12) ihre Gültigkeit. Die relativ kleinen Energieunterschiede nach der 2. Hund'schen Regel können dann keine Maximierung des Gesamtbahndrehimpulses mehr gewährleisten, während die gegenseitige Austauschwechselwirkung der Elektronen verschiedener Atome gerade erst durch eine Hybridisierung zustande kommen kann und somit eine kollektive Magnetisierung möglich wird (s. Tabelle 2.4). Die ferromagnetische Kopplung wird dann durch eine Kopplung der recht lokalisierten d-Zustände über einen geringen Anteil (etwa 5%) von delokalisierten d-artigen Elektronen vermittelt [156].

Beim Vergleich von Eisen, Kobalt und Nickel steigt die Spin-Bahn-Wechselwirkung in der Reihenfolge der genannten Elemente, da diese proportional zur vierten Potenz der Kernladungszahl Z ist. Jedoch sinkt dagegen die Austauschkopplung in eben dieser Abfolge von etwa 2,2 eV beim Eisen über 1,7 eV beim Kobalt zu 0,6 eV beim Nickel (s. Abbildung 2.6 und Ref. [162]). Dennoch sind aufgrund der geringen Elektronenanzahl entgegen der 1. Hund'schen Regel nur gerade beim Eisen die Majoritätsbänder nicht

⁷Beim Kobalt ist der relative Anteil am Gesamtmoment am größten und beträgt etwa 9% [159].

Charakteristische Energie pro Atom in eV	Charakteristische Aufspaltung	zu Grunde liegende Wechselwirkung	Magnetische Eigenschaft
5	Bandbreite	Überlappung benachbarter d-Orbitale	-
0-2	Multipllett-aufspaltung	inneratomare Coulomb- und Austausch-WW	(atomare magnetische Momente)
1	Austausch-aufspaltung	interatomare magnetische Austausch-WW	magnetisches Spinmoment (Magnetisierung)
0,1	Kristallfeld-aufspaltung	WW der d-Orbitale an Punktladungen der Nachbar-atome	Anisotropie des Bahnmomentes, (magnetischer Dipolterm)
0,05	Spin-Bahn-Aufspaltung	Spin-Bahn-WW	magnetisches Bahnmoment, magnetokristalline Anisotropie
10^{-5}	Magnetische Dipol-Dipol-WW	-	Formanisotropie

Tabelle 2.4: Einige typische Energien und deren zu Grunde liegende Wechselwirkungen in 3d-Übergangsmetallen nach Ref. [159]. Abkürzungen: WW = Wechselwirkung.

vollständig gefüllt (s. Abbildung 2.6). Ebenfalls wurden mittels spin-aufgelöster inverser Photoemission d-Löcher im Majoritätsband von ultradünnen Nickelfilmen (6 Monolagen) auf Cu(100) entdeckt [139].

Der Bandmagnetismus lässt sich relativ einfach im sogenannten Stoner-Modell beschreiben. Dieses postuliert zwei getrennte Energiebänder im Festkörper für Elektronen mit jeweils antiparallelem Spin [53]. Es gibt also ein Energieband für „Spin-up“-Elektronen, die in der Überzahl sind, und eines für „Spin-down“-Elektronen, die aber meist mit „Majoritätselektronen“ und „Minoritätselektronen“ beschrieben werden, solange nicht genau die Richtung eines externen Magnetfeldes ausgezeichnet wird. Diese beiden Elektronenbänder sind gegeneinander um eine Austauschwechselwirkungsenergie, die Austausch-aufspaltung ΔE_A , verschoben, was zu einer asymmetrischen Besetzung der beiden Bänder führt (s. Abbildung 2.7).

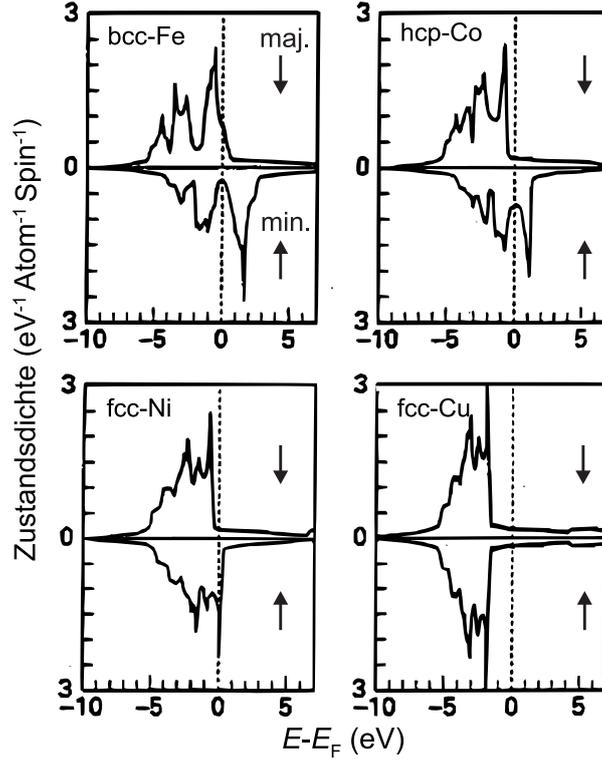


Abbildung 2.6: Zustandsdichten der Majoritäts- und Minoritätsbänder von Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer aus Ref. [120] (S. 365). Zwar sind die Zustandsdichten unter der Berücksichtigung der korrekten Struktur im Festkörper immer noch sehr ähnlich, jedoch sieht man hier einen deutlichen Unterschied zur Abbildung 2.3 auf Seite 23.

Anhand dieses Modells kann z. B. auch eine grobe Einteilung in ferromagnetische und nicht ferromagnetische Materialien vorgenommen werden. Für erstere muss nämlich folgende Bedingung gelten, wenn $N(E_F)$ die Zustandsdichte bei der Fermi-Energie darstellt.

$$\Delta E_A N(E_F) \geq 1 \quad (2.9)$$

Analog zur Austauschenergie ΔE_A entspricht bei einzelnen Atomen $2J$ der Singulett-Triplett-Energieaufspaltung, also der Energiedifferenz zwischen paralleler und antiparalleler Orientierung der Spins (s. Gleichung 2.2 auf Seite 14). Falls die Energiebänder tatsächlich eine derart einfache Form haben, wie oben angenommen, kann man aus dem Modell sogleich das totale magnetische Moment (ohne Berücksichtigung des Bahnmomentes) erhalten (s. z. B. Ref. [162]).

$$|m| = \mu_B(n_{e,maj} - n_{e,min}) = \mu_B(n_{h,min} - n_{h,maj}) \quad (2.10)$$

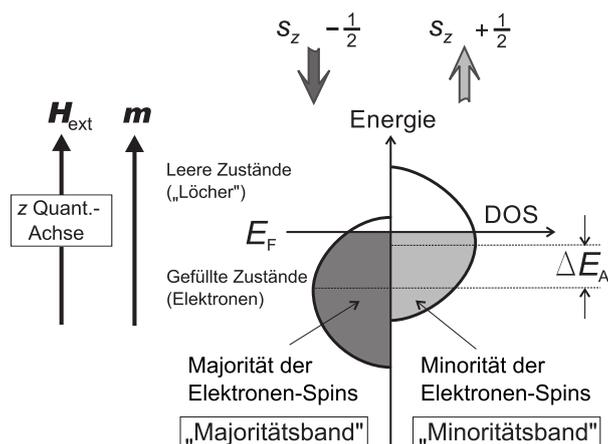


Abbildung 2.7: Stoner-Modell eines ferromagnetischen 3d-Übergangsmetalls aus Ref. [162] (S. 236).

Die Anzahl der Löcher n_h ergibt sich aus der Differenz der Anzahl der 3d-Zustände (10) und der Anzahl an Elektronen n_e in diesen Zuständen ($n_h = 10 - n_e$). In Gleichung 2.10 kennzeichnen „maj“ bzw. „min“ die Majoritäts- bzw. Minoritätszustände der Elektronen („e“) und die der Löcher („h“). Damit können also auch nicht ganzzahlige atomare Momente erklärt werden. Außerdem kann man aus Gleichung 2.10 ablesen, dass die magnetischen Momente der Lochzustände denen der besetzten Zustände entsprechen jedoch lediglich ein anderes Vorzeichen haben⁸. Damit können die magnetischen Momente einer zu messenden Probe gewonnen werden indem man tatsächlich die magnetischen Momente der Lochzustände misst. Darauf wird später im Unterkapitel 2.5 auf Seite 38 noch einmal eingegangen.

Wenn man zu Systemen mit niedriger Symmetrie übergeht, wie einem quasi-zweidimensionalen Schichtsystem oder einem Cluster auf einer Oberfläche, dann kann man im Allgemeinen immer eine ausgezeichnete Richtung definieren. Da die Magnetisierung allein schon eine Symmetriebrechung beinhaltet, lässt sich beschreiben, wie diese an die geometrische Symmetrie des Systems angepasst ist. Dies beschreibt die sogenannte magnetische Anisotropie, wobei die Anisotropieenergie im Wesentlichen den Energieunterschied zwischen zwei Zuständen eines magnetisierten Körpers mit unterschiedlichen Raumrichtungen („leichte“ und „schwere“ Richtung) der Magnetisierung beschreibt. Sie resultiert zum einen aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung (bei vorhandenem magnetischen Bahnmoment) und zum anderen aus der langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Man kann grundsätzlich sehr viele verschiedene Arten von magnetischen Anisotropien

⁸Bei den 3d-Metallen kann es allerdings z. B. vorkommen, dass die Anzahl der Lochzustände aufgrund nur Hybridisierung mit s- und p-Zuständen erst etwas weiter oberhalb der Fermienergie konvergiert.

unterteilen. Es kann z. B. eine Einteilung in geometrische oder in wechselwirkungsspezifische Aspekte vorgenommen werden. Im ersten Fall unterscheidet man Volumen- und Oberflächenanisotropie, wobei die Volumenanisotropie im Wesentlichen die magnetokristalline und die Formanisotropie beinhaltet. Letztere entsteht durch die Ausbildung von magnetischen Polen an der Oberfläche des magnetisierten Körpers und führt aufgrund des dann vorhandenen entmagnetisierenden Feldes dazu, dass sich etwas dickere Filme immer leichter in der Filmebene als senkrecht dazu magnetisieren lassen. Die Oberflächenanisotropie ist qualitativ gleichwertig mit der Kristallanisotropie, nämlich insofern als sie beide auf der Spin-Bahn-Wechselwirkung beruhen⁹ und vom Kristall- bzw. Ligandenfeld beeinflusst werden. Die Kristallanisotropie wird im Folgenden genauer besprochen. Bei unseren Clustern auf den magnetischen Substraten kann sie im Wesentlichen mit der Oberflächenanisotropie gleichgesetzt werden, da man bei derart kleinen Clustern noch nicht von einer Kristallstruktur sprechen kann.

Ein Modell für die magnetokristalline Anisotropieenergie von van der Laan beinhaltet Energiebeiträge des Bahndrehimpulses von Majoritäts- und Minoritätsspinbändern (\vec{L}^\downarrow und \vec{L}^\uparrow) als auch die Anisotropie des Spins durch den noch zu erklärenden magnetischen Dipolterm $\hat{S} \cdot \langle \vec{T} \rangle$ [172, 171].

$$\delta E \approx -\frac{\xi}{4} \hat{S} \cdot [\vec{L}^\downarrow - \vec{L}^\uparrow] + \frac{21}{2} \frac{\xi^2}{\Delta E_A} \hat{S} \cdot \langle \vec{T} \rangle \quad (2.11)$$

Der zweite Summand in Gleichung 2.11 mit dem magnetischen Dipolterm ist offensichtlich entscheidend, wenn die spezifische Spin-Bahn-Kopplungskonstante ξ , definiert durch Gleichung 2.1 auf Seite 14, nicht zu klein gegenüber der effektiven Austauschenergie zwischen Majoritäts- und Minoritätsbändern ΔE_A ist¹⁰. Experimentell ist es nicht direkt möglich, die Beiträge unterschiedlicher Bänder zum Bahndrehimpuls bzw. zum magnetischen Bahnmoment zu messen. Dennoch kann die magnetische Kristallanisotropieenergie pro Atom unter gewissen Bedingungen durch ein vereinfachtes Modell von Bruno [31, 172] näherungsweise beschrieben werden. Betrachtet man die Anisotropie bezüglich zweier unterschiedlicher Richtungen \perp und \parallel , dann kann diese bei Gültigkeit des Modells von Bruno lediglich durch die Anisotropie des Bahndrehimpulses bzw. des Bahnmomentes $m_{orb,\perp}$ und $m_{orb,\parallel}$ entlang dieser beiden Richtungen und ξ definiert

⁹Dies gilt ausschließlich soweit es um die Kristallanisotropie erster Ordnung geht.

¹⁰Wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkung klein ist, entspricht die Separation der beiden Spin-Bänder dieser Austauschspaltung ΔE_A .

werden (Gleichung 2.12)¹¹.

$$\Delta E_{MCA} \approx \frac{\xi}{4\mu_B} (m_{orb,\perp} - m_{orb,\parallel}) \quad (2.12)$$

Die Magnetisierung wird sich also nach der kristallinen Anisotropie bevorzugt so einstellen, dass das orbitale Moment am größten wird. In dieser Ausrichtung werden die „Bahnen“ der Elektronen am wenigsten durch die Umgebung, also das Ligandenfeld, gestört und durch die Spin-Bahn-Kopplung ist diese Ausrichtung auch für das magnetische Spinmoment die energetisch günstigste. Deshalb wird die Magnetisierung eines Zentralatoms durch die Art der Liganden und den Abstand zu den nächsten Nachbarn bestimmt¹². Sofern also das Spinmoment durch ein genügend starkes externes Feld in der schweren Richtung fixiert ist, wird sich die relative Orientierung des Bahnmomentes dazu nach der relativen Größen der Energien von Ligandenfeldaufspaltung und Spin-Bahn-Aufspaltung richten.

Für die Gleichung 2.12 werden folgende Bedingungen vorausgesetzt:

1. die Existenz eines isotropen Spinmomentes des Zentralatoms
2. ein symmetrisches (und genügend) starkes Ligandenfeld um das Zentralatom
3. vollständig gefüllte Majoritätsbänder¹³

Weitere Eigenschaften der magnetischen Anisotropie von dünnen Filmen sollen nun am System von Nickel auf Cu(100) erklärt werden, das wir als ferromagnetische Unterlage für die Cluster verwenden.

2.4.1 Nickel auf Cu(100)

Wie bisher beschrieben wurde hat die genaue elektronische Struktur mit Bezug auf die Wechselwirkungen der Elektronen und die Filmdicke aufgrund der Volumenanisotropie einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften dünner Schichten. Die elektronische Struktur der 3d-Zustände von Nickel wurde besonders intensiv diskutiert (s. z. B. Ref. [6], [151] und [170]) und lässt sich wie oben bereits erwähnt im Bändermodell des Einelektronensystems [62, 47] oder aber anhand eines „Configuration interaction“-Modells, das

¹¹Diese Gleichung gilt im Fall der LS-Kopplung prinzipiell auch für mehrere Elektronen [162], wobei die dort vorkommenden Größen dann dem Gesamtbahndrehimpuls bzw. dem Gesamtspin entsprechen.

¹²Dies kann sich z. B. auch in einer vorhandenen Druckabhängigkeit der Magnetisierung äußern (s. z. B. Ref. [100]).

¹³Beim Eisenfestkörper ist, wie weiter oben erwähnt, diese Bedingung nicht erfüllt.

auf einer Hamiltonfunktion nach der „Anderson Impurity“-Theorie basiert, darstellen [10, 93, 47]. Das Konfigurationsmodell verwendet für die Beschreibung einen gemischten Grundzustand der d-Orbitale mit d^8 -, d^9 - und d^{10} -Anteilen [102]. Die einzelnen unterschiedlichen Beiträge der d-Zustände wird man später auch in den XMCD-Spektren der Nickelschichten wiederzufinden (s. 4.3.2, S. 80).

Bei dünnen Filmen herrscht meist eine zweizählige Symmetrie vor, so dass eine Beschreibung durch eine uniaxiale Anisotropie möglich ist, bei der genau eine ausgezeichnete leichte Richtung existiert. Im Falle von Nickel auf Cu(100) ist dies bei einer Schichtdicke von etwa 7 bis 40 Monolagen die Richtung der Oberflächennormalen [139, 83]. Darüber und darunter liegt die leichte Richtung in der Ebene. Bei sehr geringer Bedeckung existieren im Allgemeinen sogenannte magnetisch tote (paramagnetische) Schichten [115]. Diese wurden für Nickel auf Cu(100) in Ref. [133] und [61] beobachtet jedoch in Ref. [15] nicht. Besonders das zweimalige Wechseln der Vorzugsrichtung ist typisch für Nickel (s. Abbildung 2.8).

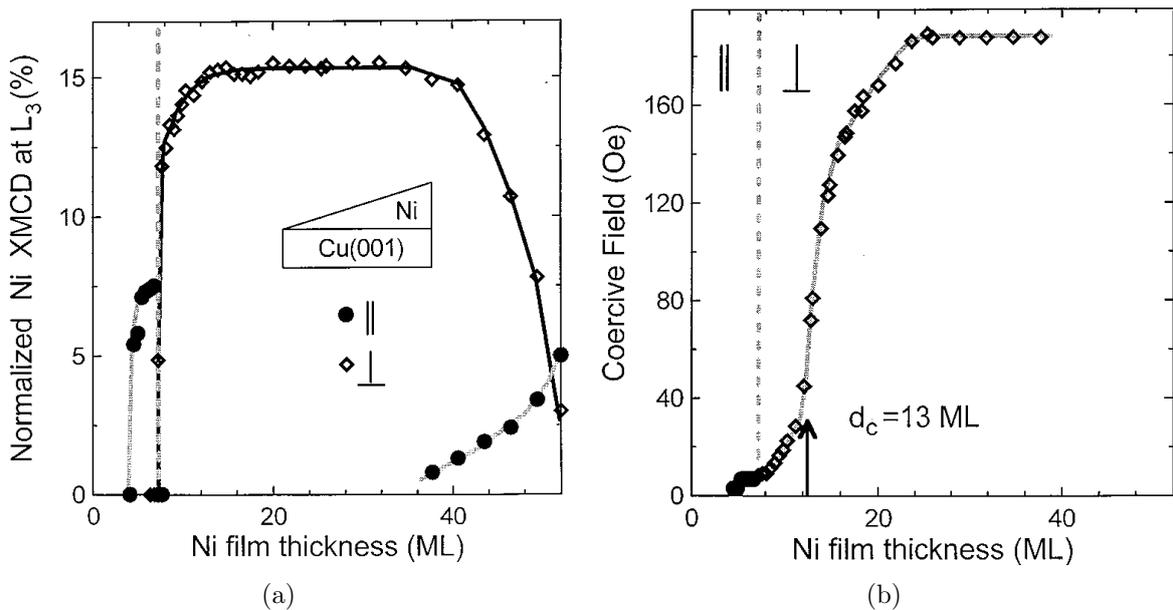


Abbildung 2.8: (a) Normierte remanente Dichroismusintensität an der L_3 -Kante bei einer Magnetisierung in der Filmebene (\parallel) und senkrecht zur Filmebene (\perp) von Messungen unter 45° Einfallswinkel aus Ref. [133]. (b) Koerzitivfeldstärke in Abhängigkeit der Schichtdicke von Ni/Cu(100) bei senkrechter Magnetisierung aus Ref. [133].

Es hat sich herausgestellt, dass die tetragonale Verzerrung des Kristallgitters der Nickelschichten wesentlich zum Übergang der leichten Richtung von „in der Ebene“ zu

„senkrecht zur Ebene“ beiträgt [83]. Deshalb wird dieser Beitrag von dem magneto-kristallinen Anisotropie differenziert und als magnetoelastische Anisotropie bezeichnet. Die magnetische Mikrostruktur der ultradünnen Nickelfilme weist eine Koexistenz von „in-plane“- und „out-of-plane“-Domänen also Bereiche parallel zur Oberfläche ausgerichteter Magnetisierung und Bereiche senkrechter Magnetisierung [192]. Bei unterschiedlichen Dickenbereichen des Nickelfilms dominiert dann in je nach Magnetisierung des Films entweder die eine oder die andere Sorte von Domänen.

Die magnetische Ordnung ist außerdem von der Temperatur abhängig. Die Temperatur, bei der ein Phasenübergang vom ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand stattfindet, wird bekanntlich als Curie-Temperatur bezeichnet und beträgt bei Nickel 630 K [15]. Die Austauschenergien im Stoner-Modell beziehen sich auf die Umkehrung eines einzelnen Spins und sagen daher zu hohe Temperaturen voraus. Deshalb muss für die Austauschenergie, die zu einer interatomaren Ordnung führt, die Energie betrachtet werden, die zu einer Umkehrung aller Spins in einem Atom führt und als Weiss-Heisenberg-Austauschwechselwirkung bezeichnet wird (s. z. B. Ref. [162]). Die Magnetisierungskurve in Abhängigkeit der Temperatur eines Ferromagneten kann zumindest für Eisen, Kobalt und Nickel durch eine Tangens-Hyperbolicus-Funktion angenähert werden.

2.4.2 Magnetische Eigenheiten von Clustern

Es lässt sich festhalten, dass bei den Clustern, egal in welcher Form meist schmalere Energiebänder als bei den Festkörpern auftreten und allein deshalb die magnetischen Spinnmomente und ebenfalls die Bahnmomente theoretisch zu höheren Werten tendieren, was sich im Allgemeinen auch experimentell bestätigen lässt (s. Kapitel 4, S. 67).

Cluster können (bis zu einer gewissen Größe) keine „makroskopischen“ magnetischen Eigenschaften wie z. B. Domänen (zur Streufeldminimierung) aufzeigen. Zusätzlich zur Curie-Temperatur wird bei Nanopartikeln eine sogenannte „Blocking-Temperatur“ definiert [16], oberhalb derer die Teilchen superparamagnetisches Verhalten zeigen, also sich wie makroskopische paramagnetische Teilchen verhalten. Das Temperaturverhalten der Magnetisierung freier Cluster kann daher auch durch eine Langevin-Funktion beschrieben werden [32].

Da die totale Anisotropieenergie $\Delta E_{MCA,tot} = K N$ aufgrund der magnetokristallinen Anisotropieenergie pro Atom K mit der Anzahl der Atome N wächst bzw. mit dem Volumen, wenn K die magnetokristalline Anisotropieenergie pro Volumeneinheit darstellt, sind besonders kleine Partikel von thermischen Fluktuationen beeinflusst, die eben oberhalb der „Blocking-Temperatur“ eine permanente Magnetisierung zerstören [57]. Den-

noch können sehr kleine Systeme auch sehr große magnetische Anisotropien pro Atom aufweisen, wie Tabelle 2.5 zeigt. Bei Festkörpern sind die Anisotropieenergien aufgrund der hohen Symmetrie um Größenordnungen kleiner und liegen im Bereich von $10 \mu\text{eV}$ pro Atom [5]. Bei dünnen Schichten wie z. B. Co/Pd-Multilagen können diese dagegen schon bis zu 1 meV pro Atom betragen [187, 162]. Weiterhin sind die Anisotropieenergien bei den Clustern sehr stark von den genauen geometrischen Gegebenheiten abhängig, so dass sich sehr unterschiedliche Werte für fcc- und hcp-Adsorptionsplätze ergeben [22]. Dies ist unmittelbar verständlich, da bei einzelnen Atomen auf Oberflächen auch die Bindungsanisotropien sehr unterschiedlich sein können.

Die Bindungsanisotropie führt zu einer weiteren Größe, die bei Clustern auf Oberflächen

Magnetische Anisotropieenergien von Adtomen in meV/Atom		
System	Experiment	Theorie
Fe/Rh(111)	≥ 0	0,07(-0,58)
Fe/Pd(111)	≥ 0	-1,8(0,09)
Fe/Pt(111)	$6,5 \pm 0,1$	2,99
Co/Rh(111)	$-0,6 \pm 0,1$	1,65(-0,29)
Co/Pd(111)	≥ 3	1,61(2,27)
Co/Pt(111)	$9,3 \pm 1,6$	1,19

Tabelle 2.5: Magnetische Anisotropieenergien für Co- und Fe-Adatome auf Pt(111) bzw. Pd(111) in meV/Atom aus Ref. [22]. Die theoretischen Werte in Klammern (falls angegeben) gehören zu fcc-Adsorptionsplätzen, während die anderen Werte diejenigen der hcp-Adsorptionsplätze angeben.

nicht zu vernachlässigen ist. Diese ist der bereits erwähnte Erwartungswert des magnetischen Dipolterms in z-Richtung $\langle T_z \rangle$ [33]. Der magnetische Dipolterm ist eigentlich eine vektorielle Größe. Er resultiert aus einer Anisotropie in den Quadrupolmomenten der Ladungsverteilung für „Spin-up“- und „Spin-down“-Elektronen. Der dazugehörige magnetische Dipoloperator \vec{T} ist gegeben durch Summation über alle „i“ d-Elektronen (Gleichung 2.13) [33, 40, 160].

$$\vec{T} = \sum_i \vec{s}_i - 3 \frac{\vec{r}_i (\vec{r}_i \cdot \vec{s}_i)}{r_i^2} = \vec{S} - 3\hat{r} (\hat{r} \cdot \vec{S}) \quad (2.13)$$

Damit beschreibt er die Richtungsanisotropie des Gesamtspins \vec{S} . Bei dünnen Filmen oder Clustern auf Oberflächen lassen sich nämlich die d-Orbitale (s. 2.5, S. 26) in solche

parallel ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}) bzw. senkrecht zur Oberfläche (d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz}) einteilen¹⁴. Die magnetischen Spinmomente in diesen beiden Gruppierungen von Orbitalen unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Zustandsdichten in der Ebene und senkrecht dazu. Folglich ist das gemessene magnetische Spinmoment richtungsabhängig und das effektive Spinmoment $m_{s,eff}$, das bei XMCD-Untersuchungen nach Kapitel 2.5 auf Seite 38 parallel zu Oberflächennormalen („z-Richtung“) gemessen wird, setzt sich zusammen aus dem isotropen Spinmoment m_s und dem magnetischen Dipolmoment m_D^z [159].

$$m_{s,eff} = m_s + m_D^z = -\frac{\mu_B}{\hbar} (2 \langle S_z \rangle + 7 \langle T_z \rangle) \quad (2.14)$$

2.4.3 Experimentelle Methoden zur Bestimmung des magnetischen Moments

Um sich auf eine geeignete Methode zur Bestimmung der magnetischen Momente von kleinen massenselektierten Cluster auf magnetischen Unterlagen festzulegen, ist es von Vorteil einen groben Überblick über die experimentellen Möglichkeiten zu haben. Sicherlich sind für derartige Messungen vor allem zwei Aspekte sehr wichtig. Das ist zum einen eine elementspezifische Messung und zum anderen eine hohe Sensitivität.

Von vornherein gibt es viele experimentelle Lösungen, mit denen man auf sensitiv auf magnetische Eigenschaften messen kann. Dies kann man z. B. mit den folgenden Methoden erreichen (siehe z. B. Ref. [5]).

- Magnetische Neutronenstreuung
- Magnetische Röntgenstreuung
- SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)
- MOKE (Magnetooptik)
- MFM (Magnetisches Kraftmikroskop)
- SP-RTM (Spinpolarisiertes Rastertunnelmikroskop)
- Spinaufgelöste Photoelektronenspektroskopie
- XMCD (X-Ray Magnetic Circular Dichroism)

¹⁴Dies gilt für uniaxiale Anisotropie bezüglich der Oberflächennormalen.

Die Magnetische Neutronenstreuung beruht z. B. auf dem magnetischen Moment des Neutrons, das mit ungepaarten Elektronen über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen interagieren kann. Zwar spielen dabei orbitale Momente und Spinmomente eine Rolle und können getrennt gemessen werden (s. Abschnitt 4.3.2 auf Seite 80), aber offensichtlich können hier keine elementspezifischen Anregungen hervorgerufen werden. Magnetische Röntgenstreuung ist in vielerlei Hinsicht ähnlich zur Neutronenstreuung. Im Wesentlichen ist hier aber im Gegensatz zur Neutronenstreuung im Allgemeinen der Beitrag der magnetischen Streuung sehr viel kleiner. Das SQUID ist im Wesentlichen auf die Messung von Magnetfeldern angewiesen und ist damit nicht elementsensitiv. Dasselbe gilt für die Technik des MOKE (s. Abschnitt 4.4 auf Seite 88) aufgrund der Anregung mit Licht im optischen Wellenlängenbereich. Außerdem kann man im Prinzip nur relative Magnetisierungen messen. Das Magnetische Kraftmikroskop umgeht sozusagen das Problem des SQUID, indem es sehr nahe an das zu untersuchende Objekt herangeführt werden kann. Jedoch besteht hier sowie beim Spinpolarisiertem Rastertunnelmikroskop [23] weiterhin das Problem der Trennung von orbitalen Momenten und Spinmomenten¹⁵ bzw. der Bestimmung von absoluten Momenten.

Bei der Spinaufgelösten Photoelektronenspektroskopie bleibt trotz der mittlerweile ebenfalls etablierten Verwendung von zirkular polarisiertem Licht [144] das Problem der Detektion der emittierten Elektronen. Dies ist bei der Methode des XMCD, die im Folgenden gezeigt wird und für die Messungen in dieser Arbeit verwendet wurde, anhand von TEY-Messungen (s. u.) sehr viel einfacher. Uns interessieren dabei die Eigenschaften der 3d-Zustände, die anhand von elektronischen 2p-3d-Übergängen in Absorptionsmessungen untersucht werden.

¹⁵Wie sich später zeigen wird, erhält man gerade bei Betrachtung beider Größen spezielle Informationen über ein (niederdimensionales) System.

2.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

2.5.1 Allgemeines

Die üblichen Schreibweisen zur kompakten Darstellung eines Elektronenzustandes im Atom (bzw. eines Atomorbitals) lauten wie folgt (s. z. B. S. 37 in Ref. [129] oder S. 170 in Ref. [44]).

$$n^{2S+1}X_J$$

Der Buchstabe „X“ nimmt dabei entsprechend dem Bahndrehimpuls $L=0,1,2,3,\dots$ die Buchstabenwerte S,P,D,F,... an. Dabei können sich S und J auf dem Gesamtspin bzw. dem Gesamtdrehimpuls mehrerer Elektronen beziehen oder auch auf die Größen eines einzelnen Elektrons. Im Folgenden wird zur Darstellung von Atomniveaus außerdem die sogenannte „Röntgennotation“, die vor allem bei Auger-Prozessen gebräuchlich ist, verwendet [4]. Dabei werden einfach die Hauptschalen mit Großbuchstaben alphabetisch von K angefangen gekennzeichnet und die Unterschalen beginnend mit 1 durchnummeriert und als rechter unterer Index vermerkt. So ist z. B. „L₂“ gleichbedeutend mit dem 2p_{1/2}-Niveau und „L₃“ entspricht dem 2p_{3/2}-Niveau. Hierbei wird jedoch nicht konsequent die energetische Reihenfolge beachtet. Vielmehr sortiert man primär nach aufsteigender Bahndrehimpulsquantenzahl und in zweiter Hinsicht nach aufsteigendem Gesamtdrehimpuls.

Die hier behandelten Anregungen der Elektronen durch Röntgenphotonen unterliegen im Wesentlichen drei grundlegenden Prozessen, die in Abbildung 2.9 skizziert sind. Der erste ist die resonante Anregung der Elektronen von beispielsweise 2p-Zuständen in 3d-Zustände des Atoms bei einer Anregungsenergie, die gerade dem Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen entspricht. Im Falle höherer Photonenenergien kann dagegen nur der zweite gezeigte Prozess der nicht-resonanten Anregung auftreten. Der dritte in Abbildung 2.9 gezeigte Prozess ist schließlich der Folgeprozess einer vorherigen Anregung, nämlich der Auger-Prozess. Er liegt im Wesentlichen dem noch zu erklärenden Messprinzip des „TEY“ zu Grunde, da er zu über 90 % beim Zerfall eines Rumpfloches stattfindet. Damit ist das Messsignal proportional zur Absorption [158].

Durch die resonante Anregung wird ein hoher Wirkungsquerschnitt erzielt, wodurch die Eigenschaften der 3d-Zustände spezifischer Atome auch bei einer sehr geringen Anzahl dieser Atome untersucht werden können. Diese Anregungen überlagern sich kontinuierlich mit nicht resonanten Anregungen sowie Anregungen in andere Zustände (z. B. 4s-Zustände) und sind für den „Untergrund“ in den Messungen verantwortlich.

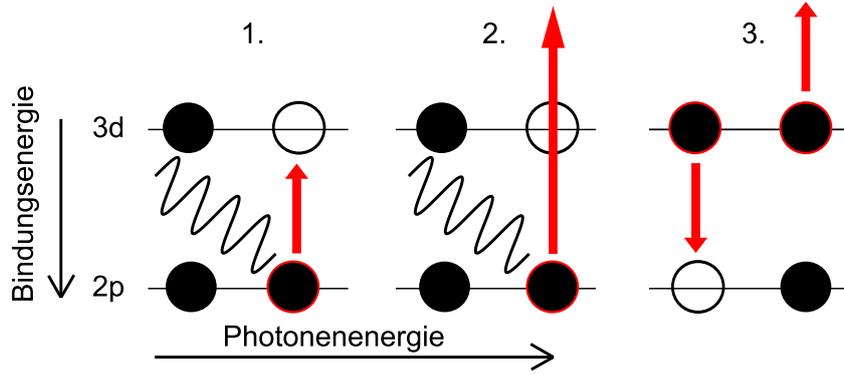


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung verschiedener Anregungsprozesse: 1. Resonante Anregung, 2. nicht-resonante Anregung, 3. Auger-Prozess.

„Fermis Goldene Regel“ [48] beschreibt die Übergangsrate zwischen einem Anfangszustand $|i\rangle$ und einem Endzustand $|f\rangle$ pro Zeiteinheit in Abhängigkeit der dazugehörigen Energien E_i bzw. E_f infolge von Photonenabsorption¹⁶.

$$T_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{WW} | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) \rho(E_f) \quad (2.15)$$

Die Zustandsdichte der Endzustände pro Energieeinheit wird dabei durch die Größe $\rho(E_f)$ und der Hamiltonoperator der Wechselwirkung durch H_{WW} repräsentiert¹⁷. Die Anfangs- und Endzustände als auch die dazugehörigen Energien beziehen sich jeweils auf die photonischen und die elektronischen Anteile insgesamt. Der Absorptionswirkungsquerschnitt in Abhängigkeit der Photonenenergie $\hbar\omega$ bezüglich der rein elektronischen (normierten) Zustände (hier bezeichnet als $|e\rangle$ und $|a\rangle$) besitzt eine zur Gleichung 2.15 völlig analoge Form mit lediglich anderen Vorfaktoren und einem anderen Wechselwirkungsoperator. Dies gilt, solange vorausgesetzt werden kann, dass die Ausdehnung der elektronischen Orbitale im Atom sehr viel kleiner als die Wellenlänge des anregenden Lichtes ist. Diese Voraussetzung wird als elektrische Dipolnäherung ($|\vec{r}| \ll \lambda/(2\pi)$) bezeichnet [30] und trifft auf die für diese Arbeit verwendete Röntgenstrahlung in guter Näherung zu¹⁸.

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega |\langle e | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | a \rangle|^2 \delta(E_e - E_a - \hbar\omega) \quad (2.16)$$

In Gleichung 2.16 für den Absorptionswirkungsquerschnitt steht $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c)$ für die Feinstrukturkonstante und $\hat{\epsilon}$ für den Polarisationsvektor des Lichtes. Weiterhin

¹⁶Dabei kann der Endzustand im Prinzip gebunden oder auch ungebunden sein.

¹⁷Es können allerdings auch noch Übergänge höherer Ordnung auftreten, die aber der resonanten Streuung zugeordnet sind (s. z. B. Ref. [3]).

¹⁸Eine typische Photonenenergie von 750 eV entspricht z. B. etwa einer Wellenlänge von 1,7 nm.

gelten die hier dargestellten Zusammenhänge erst einmal nur für lineare Polarisation und nicht-magnetische Systeme. Die Beschreibung der Absorption von zirkular polarisierter Röntgenstrahlung in magnetischen Materialien wird im nächsten Abschnitt behandelt. Falls mehrere Anfangs- bzw. Endzustände existieren, muss in Gleichung 2.16 darüber summiert werden.

Die Form jeder einzelnen Absorptionslinie kann anstatt durch eine Deltafunktion in Gleichung 2.16 durch eine Lorentzfunktion, $\Gamma/(2\pi[\hbar\omega - (E_e - E_a)]^2 + \Gamma^2/4)$, beschrieben werden [89]. Die Halbwertsbreite Γ wird dabei von vielen Zerfalls- und Anregungsprozessen bestimmt, die zu einer Linienverbreiterung führen. Die Linienverbreiterung wird durch die Lebensdauer des Rumpfloches (Auger-Zerfälle) als auch durch Festkörpereffekte wie Dispersion und Vibration (Phononen) beeinflusst. Bei den hier wichtigen elektronischen Übergängen entsprechen die Endzustände $|e\rangle$ aus Gleichung 2.16 den unbesetzten 3d-Zuständen, die auch für die Bindungen der Atome (s. Unterkapitel 2.3, S. 21) von großer Bedeutung sind. Bereits freie sehr kleine Cluster zeigen daher eine derart hohe Dichte an niederenergetisch angeregten Zuständen beim Fermi-niveau, dass einzelne Linien nicht mehr unterscheidbar sind [82]. Es tritt lediglich jeweils eine Absorptionslinie pro 3d-Zustandsmultiplett bei der Anregung vom $2p_{1/2}$ - und vom $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau auf (s. auch Abbildung 4.4, S. 75). Demnach spiegelt sich in der Linienbreite im Wesentlichen die Bandbreite der unbesetzten d-Zustände wieder, so dass die Halbwertsbreiten bei den Eisenclustern an der L_3 -Kante etwa 2,4 eV und an der L_2 -Kante etwa 3,5 eV sowie bei den Kobaltclustern etwa 2,3 eV bzw. 2,9 eV betragen¹⁹.

Die Feinstruktur in der Umgebung von Absorptionskanten, die die hier genannten resonanten Anregungen ($2p \rightarrow 3d$) beinhalten, wird als „NEXAFS“ („Near Edge Absorption Fine Structure“) oder manchmal auch als „XANES“ („X-ray Absorption Near Edge Structure“) bezeichnet [158]²⁰. Der daran anschließende höherenergetische Bereich weist oft charakteristische, oszillatorische Modulationen des Absorptionswirkungsquerschnitts auf. Diese sogenannten „EXAFS“-Oszillationen („EXAFS“ = „Extended Absorption Fine Structure“) können bis zu 1000 eV oberhalb einer Absorptionskante auftreten und ihre Amplitude beträgt etwa 10 % der der NEXAFS-Resonanzen [110]. Sie entstehen durch Streuung der aus den Rumpfniveaus emittierten Elektronen an den umliegenden Atomrümpfen. Aufgrund des Wellencharakters überlagern sich dabei auslaufende und von Nachbaratomen rückgestreute Elektronenwellen und es lassen sich so Informationen über die lokale Umgebung spezifischer Atome gewinnen (siehe dazu die Absorptionsmes-

¹⁹In Tabelle 2.4 auf Seite 28 wird für die 3d-Übergangsmetalle eine totale Bandbreite von etwa 5 eV angegeben (s. auch Abbildung 2.6, S. 29).

²⁰In Ref. [158] wird für „NEXAFS“ auch eine Bezeichnung als „Not“ EXAFS nahegelegt.

sungen am Kupferkristall nahe der Kupfer-L₃-Absorptionskante aus Abbildung 4.7 auf Seite 80 sowie die EXAFS-Strukturen ultradünner Eisenschichten aus Abbildung 4.12 auf Seite 87 mehr als 150 eV hinter der Eisen-L₃-Absorptionskante).

2.5.2 Röntgendichroismus

Es existieren vielerlei Arten von dichroistischen Effekten, die im Bereich der Röntgenstrahlung auftreten können. Um diese Effekte in Messungen, in denen sie möglicherweise auftreten, zu unterscheiden, ist hier ein grober Überblick über die unterschiedlichen Mechanismen des Dichroismus gegeben.

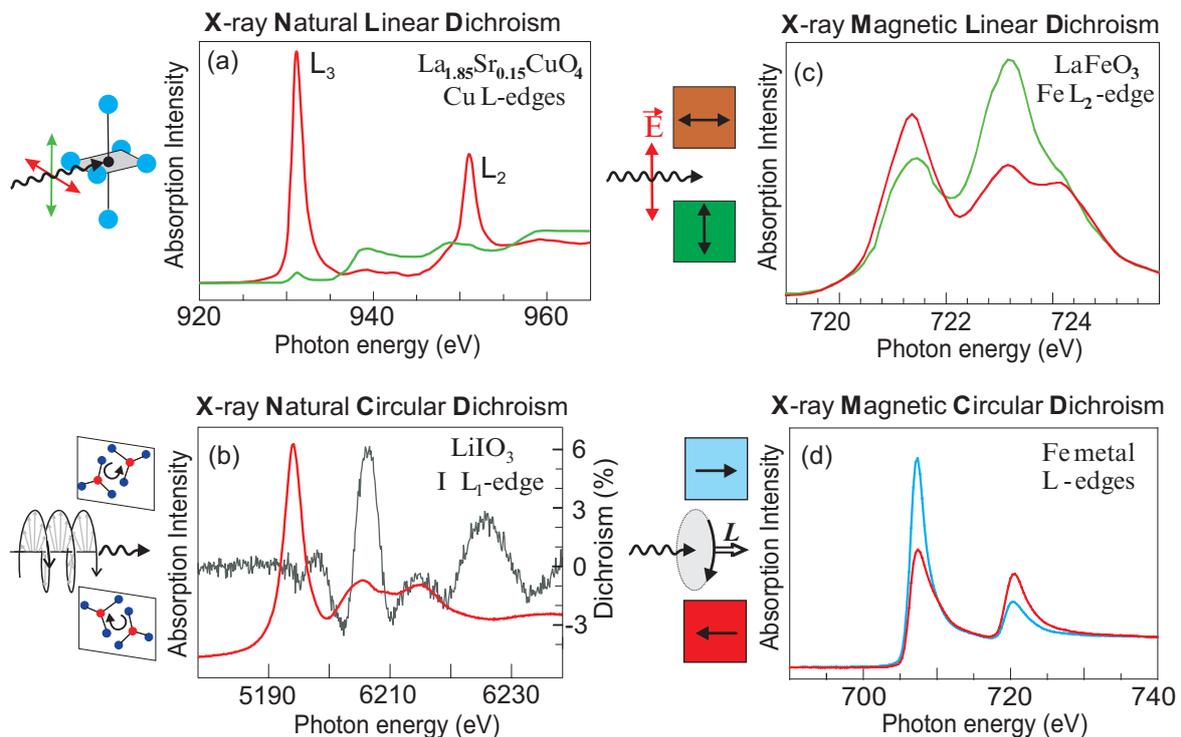


Abbildung 2.10: Verschiedene dichroistische Effekte aus Ref. [162]. (a): „Natürlicher linearer Röntgendichroismus“, (b): „Natürlicher zirkularer Röntgendichroismus“, (c): „Magnetischer linearer Röntgendichroismus“, (d): „Magnetischer zirkularer Röntgendichroismus“.

Wie in Abbildung 2.10 zu sehen ist, kann auch ohne die Anwesenheit von magnetischen Feldern oder einer Magnetisierung Dichroismus auftreten. Zum einen ist dies der natürliche lineare Röntgendichroismus („XNLD“) und zum anderen der natürliche zirkulare Röntgendichroismus („XNCD“). Der erste Fall tritt auf, wenn es zwei Achsen gibt, ent-

lang derer die Ladungsverteilung im Material verschieden ist. Linear polarisiertes Licht wird abhängig von seiner Ausrichtung relativ zu diesen Achsen absorbiert. Der natürliche zirkulare Dichroismus tritt wie der magnetische zirkulare Dichroismus bei zirkular polarisierter Strahlung auf, wenn das untersuchte Material eine sogenannte Händigkeit besitzt. Das besondere hierbei ist, dass dieser Effekt sich bei einer Rotation der Probe um 180° nicht ändert. Der magnetische lineare Röntgendichroismus („XMLD“) kommt wiederum bei linear polarisiertem Licht vor, und kann durch eine Ladungsumordnung bei einer Änderung der Orientierung der Magnetisierung im Material entstehen. Der magnetische zirkulare Röntgendichroismus („XMCD“), der für die Messmethode in dieser Arbeit verwendet wird, ist im nächsten Abschnitt ausführlicher beschrieben.

Da wir bei unseren Experimenten keinerlei zirkulardichroistische Effekte an nicht magnetischen Proben wie z. B. Kobaltclustern auf Cu(100) entdecken konnten, kann man davon ausgehen, dass das XMCD-Signal vollständig auf den Magnetismus zurückzuführen ist.

2.5.3 Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus (XMCD)

Experimentell wurde der magnetische Röntgendichroismus erstmals anhand von linear polarisierter Strahlung in Ref. [176] und mit zirkular polarisiertem Licht in Ref. [147] bestätigt. Mittlerweile wird der magnetische zirkulare (und auch der lineare) Röntgendichroismus weltweit vielfach verwendet um mit dessen Hilfe magnetische Systeme zu charakterisieren. Daher lassen sich in der Literatur viele weitere Synonyme für die in dieser Arbeit verwendete Bezeichnung „XMCD“ („X-ray Magnetic Circular Dichroism“) finden. Diese lauten in ungefährender Reihenfolge der Häufigkeit ihrer Verwendung CMXD, MCXD, SPAS (spin-dependent absorption spectroscopy) oder SPASS, MXCD und Magnetic XANES [2].

Damit überhaupt Eigenschaften auf atomarer Ebene untersucht werden können, benötigt man Messmethoden, die sensitiv auf element-spezifische Wechselwirkungen sind. Für die Elemente der 3d-Übergangsmetalle ist bei elektrischer Dipolstrahlung wie sie z. B. von einem Synchrotron bereitgestellt wird eine starke selektive Absorption gerade im weichen Röntgenbereich gegeben. Dabei finden resonante Übergänge mit hohem Absorptionswirkungsquerschnitt von 2p-Elektronen in unbesetzte 3d-Zustände statt. Um Informationen über die Spinpolarisation und damit über die magnetischen Eigenschaften der 3d-Elektronen zu erhalten, müssen an den 2p-3d-Übergängen darüber hinaus

spinpolarisierte Photoelektronen beteiligt sein²¹. Entsprechendes gilt für den Bahndrehimpuls. Dies kann man mit zirkular polarisierter Strahlung erreichen (s. Abb. 2.11). Jedes zirkulare Photon trägt einen Bahndrehimpuls von $\pm\hbar$ bezüglich seiner Ausbreitungsrichtung [7], der in diesem Fall seinem Spin entspricht. Es handelt sich je nach Vorzeichen um zwei unterschiedliche Polarisierungen mit helikalen Phasenfronten, die eine azimuthale Phasenabhängigkeit ($e^{\pm i\phi}$) mit positiven bzw. negativem mathematischen Drehsinn bezüglich ihrer Ausbreitungsrichtung aufweisen. Demnach unterscheidet man Strahlung mit positiver ($\sigma^+ = +1$) und negativer ($\sigma^- = -1$) Helizität bzw. rechte- und linkshändige Strahlung. Die von uns verwendete Definition ist die soeben skizzierte, nämlich dass sich im Fall von positiver Helizität die Feldvektoren in Ausbreitungsrichtung fortschreitend im Uhrzeigersinn drehen, also der Photonendrehimpuls \vec{L}_{Photon} parallel zu \vec{k} ist. Diese Vorzeichenkonvention wird aber leider nicht einheitlich verwendet [3]. Da für den zirkularen Dichroismuseffekt die Projektion des Photonendrehimpulses \vec{L}_{Photon} auf den atomaren Drehimpuls und damit auf die Magnetisierung \vec{M} entscheidend ist, skaliert er mit dem Kosinus des Winkels zwischen diesen beiden Größen, also $XMCD \propto \vec{L}_{\text{Photon}} \cdot \vec{M} \propto \vec{k} \cdot \vec{M} \propto \hat{\epsilon} \cdot \vec{M}$ [75, 109]. Das bedeutet, dass eine Umkehr des Magnetfeldes \vec{M} oder der Polarisation, beschrieben durch $\hat{\epsilon}$, als äquivalent zu betrachten sind. Bei dem Experiment in dieser Arbeit zeigt das Magnetfeld der remanent magnetisierten Filme immer in die gleiche Richtung und es wird lediglich die Helizität des Lichtes umgekehrt. Eine weitere Winkelabhängigkeit kann man beobachten, wenn die Magnetisierung bezüglich der einfallenden Röntgenstrahlung konstant gehalten wird und nicht bezüglich der Probe. Dadurch wird die magnetische Anisotropie bestimmt, die im Abschnitt 2.4 auf Seite 27 beschrieben wird.

In einem Zwei-Stufen-Prozess lässt sich der XMCD-Effekt folgendermaßen erklären. Aufgrund der Drehimpulserhaltung wird der Drehimpuls des Photons in einem ersten Schritt auf das Photoelektron übertragen, welches damit eine effektive orbitale Polarisation und aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ebenfalls eine effektive Spinpolarisation erfährt. Dieser Mechanismus nennt sich „Fano-Effekt“ [63]. In einem zweiten Schritt wird das Photoelektron in einem unbesetzten 3d-Zustand wieder reabsorbiert. Der bei mehreren solcher Prozesse auftretende Mittelwert ist der Erwartungswertwert aus mehreren mit ihren jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten nach Gleichung 2.16 gewichteten Übergängen. Da hierbei Übergänge zwischen j-Multipletts betrachtet werden, ist dieses Schema im Prinzip auf Übergänge in Bändern [1] und jj-gekoppelte Systeme [175] übertragbar.

²¹Dies gilt solange eine indirekte Bevorzugung einer Spinrichtung bei der Absorption über die Spin-Bahn-Kopplung im Endzustand nicht existiert [162].

Die Absorption setzt sich zusammen aus der „normalen“ Absorption und einem durch die Magnetisierung hervorgerufenen Absorptionsterm. Der durch den magnetischen Dichroismus hervorgerufene Anteil ändert sein Vorzeichen mit der Helizität also der Orientierung der Magnetisierung bezüglich des Photonenimpulses (parallel oder antiparallel) und im Allgemeinen mit der Art der Spin-Bahn-Kopplung (parallel oder antiparallel), die für die L_2 - ($l - s$) und die L_3 -Kante ($l + s$) der 3d-Übergangsmetalle entgegengesetzt ist. So kommt es zu einer präferentiellen Absorption von links- bzw. rechtszirkularer Strahlung. Das „XMCD-Signal“ entspricht dem Unterschied in der Absorption von Photonen unterschiedlicher Helizität. Es hängt also von der jeweils induzierten Spinpolarisation des Photoelektrons aber auch vom Unterschied der integralen Zustandsdichten von Majoritäts- und Minoritätsbändern ab. Die Ursachen für diese Gegebenheiten sind zum einen die Spin-Bahn-Kopplung der 2p-Kernzustände durch die quantitativ ein Teil des Bahndrehimpulses des Photons auf den Spin des Photoelektrons übertragen wird und zum anderen die Austausch- und Spin-Bahn-Aufspaltung in unbesetzten Kontinuumszuständen im Valenzband oberhalb der Fermienergie, die aufgrund der magnetisch induzierten Asymmetrie in der Besetzung der Quantenzahlen m_l und m_s sensitiv auf die orbitale und die Spinpolarisation des Photons sind. Die Austauschwechselwirkung bewirkt gerade die gegenseitige Verschiebung der „Spin-Up-“ und „Spin-Down-“ Zustände auf der Energieachse und damit eine Besetzungsasymmetrie, so dass sich zu einer festgelegten Energie die Anzahl und eventuell die Symmetrie der Zustände mit unterschiedlichen Spinrichtungen unterscheiden (vgl. 2.4 auf S. 27). Ebenso bewirkt die Spin-Bahn-Kopplung der 3d-Zustände im Gegenzug eine asymmetrische Verteilungsfunktion der orbitalen Unterzustände.

Die Übergänge zwischen p- und d-Zuständen sind in Abbildung 2.11 und detaillierter am Beispiel der Absorption von rechtszirkular polarisierten Photonen in Abbildung 2.12 dargestellt. Nach den Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung sind nur Übergänge mit $\Delta l = 1$, $\Delta m_l = \pm 1$ und $\Delta m_s = 0$ erlaubt. Dies entspricht einer Paritätsänderung und einer Drehimpulserhaltung. In erster Linie gilt die Drehimpulserhaltung für den Gesamtdrehimpuls. Eine Änderung der Elektronenspins findet jedoch nicht statt²². Die Änderungen der Drehimpulse sind immer mit der Ausbreitungsrichtung des Photons verknüpft, also auf die Komponenten $m_{j,l,s}$ entlang dieser Richtung bezogen. Entwickelt man die Spin-Bahn-gekoppelten j-Zustände in die einzelnen (l,s)-Unterzustände, erhält man die in Abbildung 2.12 angegebenen Clebsch-Gordon-Koeffizienten als Vorfaktoren

²²Dies kann nur indirekt über eine starke Spin-Bahn-Kopplung oder direkt z. B. durch Absorption magnetischer Dipolstrahlung stattfinden. Die magnetische Dipolstrahlung wechselwirkt bei den betrachteten Frequenzen jedoch nur schwach mit den Elektronen.

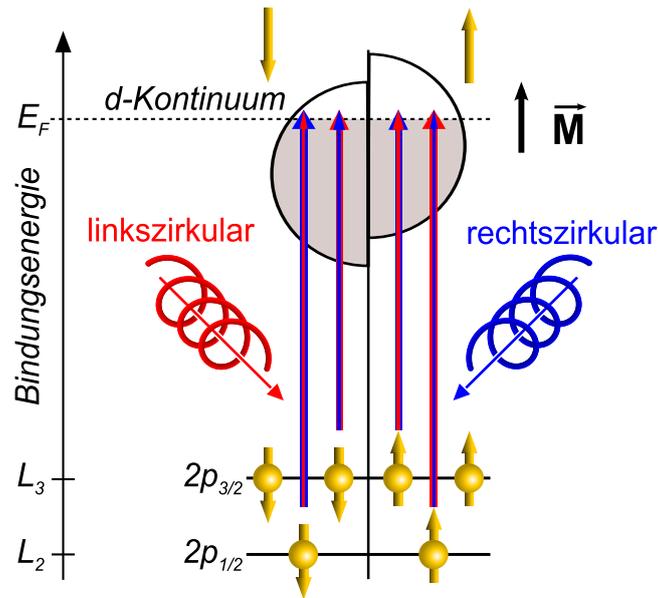


Abbildung 2.11: Allgemeines Schema für die elektronischen Übergänge von 2p-Rumpfniveaus in unbesetzte Zustände des d-Kontinuums in Übergangsmetallen bei Anregung mit zirkular polarisierter Strahlung. Die Dicke der roten (Anregung mit linkszirkular polarisierter Röntgenstrahlung) und blauen (Anregung mit rechtszirkular polarisierter Röntgenstrahlung) Pfeile markiert die Stärke der jeweiligen Übergänge. In diesem Fall zeigt die Magnetisierung der Probe nach oben.

[150]. Mit den ebenfalls angegebenen relativen Übergangswahrscheinlichkeiten²³, lassen sich die effektiven (Drehimpuls- und Spin-) Polarisationen des angeregten Elektrons bestimmen. Die Erwartungswerte betragen jeweils $\langle l_z \rangle = +3/4$ für den Bahndrehimpuls und für den Spin $\langle \sigma_z \rangle = -1/2$ an der L_2 -Kante bzw. $\langle \sigma_z \rangle = +1/4$ an der L_3 -Kante [96]. Ebenso kann man anhand von Abbildungen 2.11 und 2.12 die prozentuale Beteiligung von Elektronen unterschiedlicher Spinrichtung erkennen. Für rechtszirkular polarisiertes Licht beträgt das Verhältnis der Anregung von „Spin-Up-“ zu „Spin-Down-“ Elektronen 62,5 % zu 37,5 % an der L_3 -Kante bzw. 25 % zu 75 % an der L_2 -Kante. Für linkszirkular polarisiertes Licht kehren sich die Verhältnisse an den beiden Kanten jeweils um.

²³Diese erhält man aus der Berechnung der Übergangsmatrixelemente für die jeweiligen Quantenzahlen der Unterzustände von Anfangs- und Endzustand.

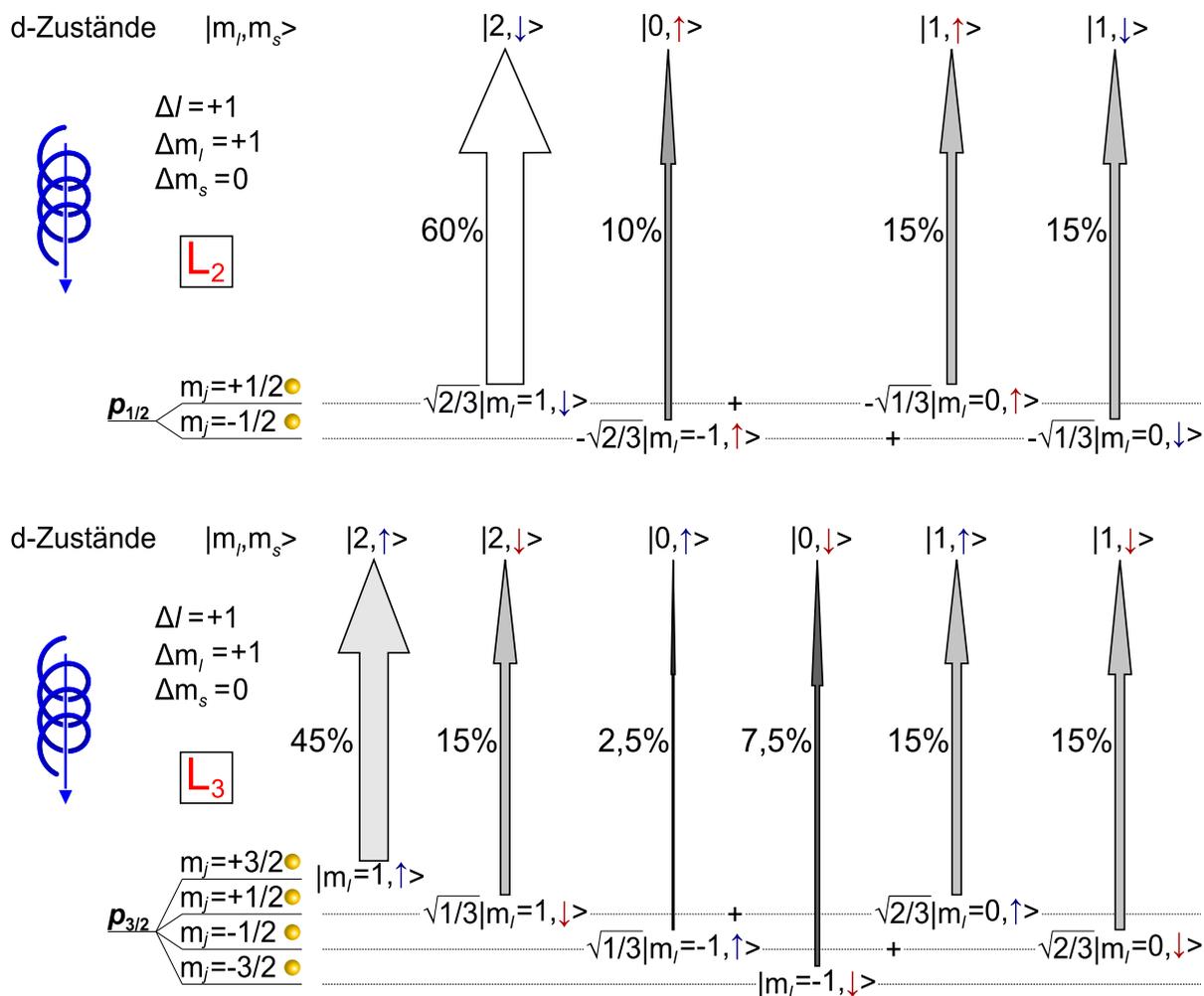


Abbildung 2.12: Theoretische Schemata der elektronischen Übergänge von p-Zuständen in Zustände des d-Kontinuums im Festkörper bei Anregung mit rechtszirkular polarisierter Strahlung. Die farbliche Hervorhebung der „Spin-Up“- und „Spin-Down“-Zustände bezieht sich auf die totale Häufigkeit der Anregung von Elektronen der jeweiligen Spinrichtung bevorzugt durch rechtszirkular (dargestellt in „blau“) bzw. linkszirkular polarisiertes Licht (dargestellt in „rot“). Siehe dazu Abbildung 2.11.

Oben: Für Übergänge mit p_{1/2}-Anfangszuständen. **Unten:** Für Übergänge mit p_{3/2}-Anfangszuständen. Relative Übergangswahrscheinlichkeiten in Prozent sowie Auswahlkriterien für die Quantenzahlen l , m_l und m_s sind angegeben.

2.5.4 Berechnung magnetischer Momente mit Hilfe der Summenregeln

Dadurch, dass das Absorptionssignal proportional zur Anzahl der unbesetzten Zustände in der 3d-Schale ist, lassen sich aus Absorptionsmessungen quantitative Aussagen gewinnen. Dazu wurden von Thole und Carra [164, 33] die sogenannten „Summenregeln“ für den Zirkulardichroismus im Röntgenbereich entwickelt. Mit deren Hilfe kann man bei Kenntnis der Lochanzahl n_h in der Valenzschale des gemessenen Systems die Erwartungswerte des atomaren Gesamtbahndrehimpulses $\langle L_z \rangle$ und des atomaren Gesamtspins $\langle S_z \rangle$ bezüglich der „z-Richtung“ in Einheiten von \hbar direkt mit den aus den Absorptionsspektren extrahierten Größen verknüpfen. Dieser Zusammenhang ist in den Gleichungen (2.17) und (2.18) dargestellt. Zur Verwendung der Summenregeln benötigt man die Messungen von Absorptionsspektren mit Röntgenstrahlung positiver (σ^+) sowie negativer (σ^-) Helizität bezüglich der „z-Richtung“ als auch ein mit linearer Polarisation (\vec{E} -Vektor in der Probenebene) aufgenommenes Absorptionsspektrum (σ^0) im entsprechenden Bereich der L₂- und L₃-Kanten²⁴.

$$\frac{\langle L_z \rangle}{n_h} = 2 \frac{\int_{L_3+L_2} \sigma^+ - \sigma^-}{\int_{L_3+L_2} \sigma^+ + \sigma^0 + \sigma^-} = \frac{4}{3} \frac{\int_{L_3+L_2} \sigma^+ - \sigma^-}{\int_{L_3+L_2} \sigma^+ + \sigma^-} := \frac{4}{3} \frac{A + B}{C} \quad (2.17)$$

$$\frac{\langle S_z \rangle}{n_h} = \frac{3}{2} \frac{\int_{L_3} \sigma^+ - \sigma^- - 2 \int_{L_2} \sigma^+ - \sigma^-}{\int_{L_3+L_2} \sigma^+ + \sigma^0 + \sigma^-} = \frac{\int_{L_3} \sigma^+ - \sigma^- - 2 \int_{L_2} \sigma^+ - \sigma^-}{\int_{L_3+L_2} \sigma^+ + \sigma^-} := \frac{A - 2B}{C} \quad (2.18)$$

Die einzigen experimentellen Ergebnisse, die in den obigen Formeln verwendet werden, sind die Funktionen σ^0 , σ^+ und σ^- sowie die dazugehörigen Integrationsgrenzen als Parameter bzw. die Größen A , B und C . Dabei entsprechen σ^+ bzw. σ^- den Absorptionsspektren, die mit Röntgenstrahlung positiver (rechtszirkular) bzw. negativer Helizität (linkszirkular) bezüglich der „z-Richtung“ aufgenommen worden sind und schematisch in Abbildung 2.13 gezeigt werden. Die Kurve mit den nicht gefüllten schwarzen Kreisen ist das Differenzspektrum und identisch mit $\sigma^+ - \sigma^-$. Daraus ergeben sich die Größen A und B als Differenzflächen unter der L₃- bzw. der L₂-Kante. Analog dazu ist die Größe C die gesamte Fläche unter dem Summenspektrum $\sigma^+ + \sigma^-$ nach Abzug der Stufenfunktion (gefüllte schwarze Kreise, s. Unterkapitel 4.1 auf Seite 67).

²⁴Falls die Probe darüber hinaus einen natürlichen linearen Dichroismus aufweist, muss anstatt des Spektrums mit linearer Polarisation ein Spektrum mit unpolarisierter Strahlung aufgenommen werden.

Für eine verlässliche Berechnung der magnetischen Momente sollte die eigens angewandte Methode sowie die Formeln selbst mit anderen Referenzen verglichen werden. Eine sehr ähnliche und damit gut vergleichbare Darstellung der Gleichungen (2.17) und (2.18) ist z. B. in Ref. [26] zu finden. Der einzige Unterschied hierzu ist, dass die dort definierte Größe „ A_t “ aus dem Summenspektrum, die im Nenner an der Stelle der Größe „ C “ auftaucht, dem 3/2-fachen Wert derselben entspricht, und demnach $A_t = 3/2 C$ gesetzt werden muss. Diese Definition ist ebenfalls häufig in der Literatur zu finden.

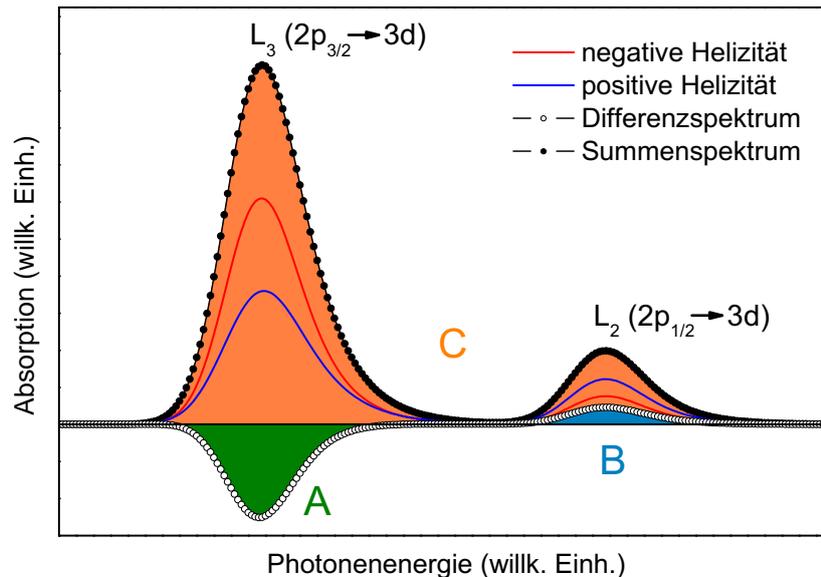


Abbildung 2.13: Nicht gefüllte schwarze Kreise: Schema eines Differenzabsorptionsspektrums aus Subtraktion eines mit negativer Helizität („linkszirkular“) gemessenen Spektrums von einem mit positiver Helizität („rechtszirkular“) gemessenem Spektrum. Gefüllte schwarze Kreise: Summenspektrum nach Abzug der Stufenfunktion.

2.5.5 Anwendbarkeit der Summenregeln

Obwohl die Summenregeln auf atomarer Basis hergeleitet wurden, haben sie im Prinzip auch im Bändermodell ihre Gültigkeit [12, 191]. Dennoch müssen für die Anwendbarkeit der obigen Gleichungen (2.17) und (2.18) ein paar einschränkende Bedingungen gelten [1, 127, 146, 191, 190]. Unter anderem sind dies:

- nur Übergänge, die nach den Dipolauswahlregeln erlaubt sind, werden berücksichtigt ($\Delta l = \pm 1$)

- die Austauschspaltung der Rumpfniveaus sowie die nicht kugelsymmetrische Gestalt ihrer Zustände wird vernachlässigt
- Vernachlässigung anderer möglicher Übergänge als „ $p \rightarrow d$ “, nämlich z. B. „ $p \rightarrow s$ “-Übergänge
- Nichtbeachtung der Unterschiede zwischen $d_{3/2}$ - und $d_{5/2}$ -Wellenfunktionen und der Energieabhängigkeit der Wellenfunktionen

In Gleichung 2.18 wurde außerdem der zusätzliche Beitrag des magnetischen Dipolterms $-7/2 \langle T_z \rangle$ weggelassen, der bei Festkörpern nur einen kleinen Beitrag (-3,6 % bzw. -1,9 % für Eisen) ausmacht [34] und auf den ausschließlich die Winkelabhängigkeit von m_s zurückzuführen ist [161, 172]²⁵. Sein Anteil zum effektiv gemessenen magnetischen Spinmoment wurde in Gleichung 2.14 auf Seite 36 gezeigt. Weiterhin müssen die Übergänge in 4s-Zustände und ins Kontinuum (Vakuum) berücksichtigt werden. Erstere tragen bei den Übergangsmetallen mit maximal 5 % der gesamten Übergänge bei [1] und vor allem letztere tauchen in den Absorptionsspektren als charakteristische Stufenfunktion auf, die vor der Berechnung der absoluten Momente von den Spektren abgezogen werden muss. Trotz all dieser Einschränkungen würde nachgewiesen, dass die Summenregeln für Eisen, Nickel und Kobalt innerhalb eines Fehlers von 10 % gelten [191, 190]. Desweiteren wurden sie in zahlreichen Experimenten verifiziert (s. z. B. Ref. [34]).

²⁵Streng genommen gilt das aber nicht immer, z. B. dann nicht wenn teilweise gefüllte Bänder vorhanden sind [135].

3 Experiment und Labor-Messungen

3.1 Beschreibung des Experiments

Das Experiment, an dem die Messungen in dieser Arbeit durchgeführt worden sind, ist zur Erzeugung und Untersuchung von kleinen deponierten Legierungsclustern aus einem bis etwa zehn Atomen bestehend geeignet. Es lassen sich in situ alle dafür nötigen Präparationsschritte ausführen. Das Experiment kann in 4 Teile geteilt werden, wovon jeder einzelne auf Schwerlastrollen aufgebaut wurde und somit mobil ist. Diese 4 Teile sind:

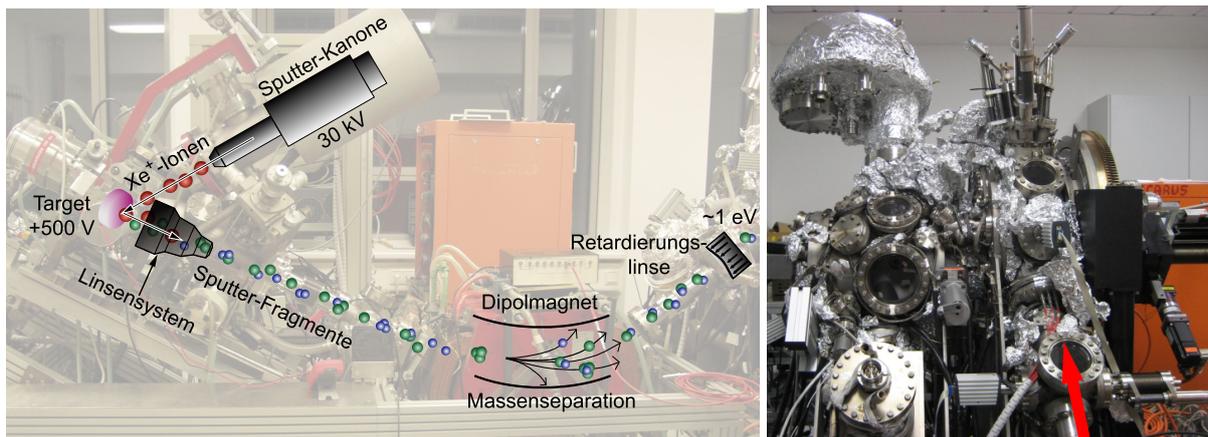
1. Eine Clusterquelle zur Clustererzeugung (s. Abbildung 3.1 (a)).
2. Ein Dipolmagnet zur Massenselektion der Cluster (s. Abbildung 3.1 (a)).
3. Eine wiederum aus zwei Teilen bestehende Hauptvakuumkammer (Experimentierkammer) (s. Abbildung 3.1 (b)).
4. Ein „Sputtergasstand“ (nicht gezeigt).

Die einzelnen oben aufgeführten Experimententeile werden anhand ihrer wesentlichen Verwendungsbereiche im Folgenden kurz erklärt.

3.1.1 Clustererzeugung

In Abbildung 3.1 (a) ist der Prozess der Clustererzeugung und der Clusterselektion schematisch dargestellt. Xe^+ -Ionen werden aus einer Sputterquelle bei einer kinetischen Energie von etwa 30 keV auf ein „Target“ gerichtet. Das „Target“ ist eine im Durchmesser 3 cm große (bzw. bei den Legierungsmaterialien 1 cm große) und 3 mm dicke Scheibe¹. Auf dem Target hat der Fokuspunkt einen Durchmesser von etwa 0,1 mm und ist meist (abhängig vom Target) als heller weißer Fleck mit blauem Leuchtkranz gut zu erkennen. Bei der hohen kinetischen Energie der Sputtergasatome können am Auftreffpunkt

¹Reinheitsgrad 99,9%, nicht isopenrein.



(a) Clusterquelle und Dipolmagnet

(b) Präparations- und Spektroskopiekammer

Abbildung 3.1: (a) Der Teil des Experimentes, der für die Erzeugung und Trennung der Cluster benötigt wird. (b) Die Hauptvakuumkammer bestehend aus Präparations- und Spektroskopiekammer. Dieses Bild ist gegenüber dem linken Bilde um die vertikale Achse um etwa 90° nach rechts gedreht, so dass man aus der Richtung der Clusterquelle auf diesen Teil sieht. Der rote Pfeil markiert den Verbindungsflansch zum restlichen Teil der Kammer auf dem linken Bild.

sehr hohe Temperaturen entstehen und der Sputterprozess kann im Wesentlichen durch einen nicht-linearen Kollisionskaskadenprozess beschrieben werden [19, 56]. Der Druck in der Targetvakuumkammer steigt beim Sputtervorgang von einem Basisdruck von etwa 2×10^{-8} mbar auf einen Arbeitsdruck von etwa 2×10^{-7} mbar an. Das Target wird dabei auf einem Potential von $+500$ V gehalten. Damit können nur neutrale und positiv geladene Sputterfragmente das Target verlassen. Die Sputterrate wird über die Messung des Targetstroms kontrolliert, welcher etwa $70 \mu\text{A}$ beträgt. Die positiv geladenen Sputterfragmente werden vom Quellpunkt aus durch einen zum „Target“ hin verjüngten Trichter aus 8 elektrostatischen, trichterförmigen Elektroden abgesaugt und zu einem Parallelstrahl von etwa 5 cm Durchmesser aufgeweitet. Die konzentrischen Elektroden sind hintereinander in einer Reihe gestaffelt. Nummeriert man diese vom Target beginnend reihenweise durch, dann sind die 1., 2., 4. und die 6. Elektrode typischerweise auf ein negatives Potential und die restlichen auf ein positives Potential gelegt, wobei die Elektroden „7“ und „8“ auf dem gleichen Potential liegen. Die Fragmente werden dann im Magnetfeld eines Dipolsektormagneten entsprechend ihres Ladung-zu-Masse-Verhältnisses abgelenkt und können dadurch mit einer Auflösung $\Delta m:m$ von etwa 1:60 separiert werden. Dafür kann ein Strom mit einer Stromstärke von 120 A (bzw. kurzzeitig

sogar noch mehr) bei entsprechender Wasserkühlung durch den Magneten fließen. Die magnetische Flussdichte beträgt dann 550 mT und es können damit im Prinzip (einfach geladene) Cluster mit einer Masse von bis zu 1635 amu selektiert werden. Nach Durchquerung des Dipolmagneten werden die Cluster durch ein weiteres Linsensystem sowohl abgebremst als auch erneut fokussiert, um die Clusterdichte, die im Magneten etwa 10^7 Teilchen/m³ beträgt, wieder zu erhöhen. Um eine zerstörungsfreie Landung der Cluster zu gewährleisten, müssen außerdem auf der Probe Puffergasschichten zur Anwendung der weiter unten besprochenen „Soft-Landing“-Methode ausgefroren werden. Dies ist ein Bestandteil des Probenpräparationszyklus, der im Folgenden erklärt wird.

3.1.2 Probenpräparation

Die Präparationskammer des Experimentes ist sehr vielseitig ausgelegt und integriert eine ganze Reihe an Probenpräparationsmöglichkeiten sowie Mess- und Charakterisierungselemente (s. Abbildung 3.1 (b)). Zu den Präparationselementen gehören eine Sputtergun, ein Gasdosier-System, eine Magnetspule und 2 wassergekühlte Metallverdampfer. Zur Charakterisierung stehen ein LEED-System, ein Quadrupol-Massenspektrometer sowie ein MOKE und eine Quartzwaage zur Verfügung, wobei die beiden letzteren Teile nur optional bei Bedarf montiert sind. Des Weiteren ist direkt an der Probe eine Filamentheizung integriert, die durch Hochlegen der Probe selber im „Elektronenstoß-Modus“ betrieben wird, um gezielt ausschließlich die Probe zu erhitzen. Als Probe (Substrat) wird in dieser Arbeit ein Cu(100)-Kristall² verwendet. Dieser kann durch ein He-Verdampfer-Kryostat bis etwa unter 30 K heruntergekühlt werden. Die aktuelle Temperatur wird über zwei an den Kristall angebrachte Thermoelementdrähte (Typ K: Ni/NiCr) ausgelesen.

Zur Kontrolle des Vakuums dient eine Kombinations-Messröhre aus einem Pirani- und einem Bayard-Alpert-Heißkathoden-Messsystem für Drücke im Bereich von 1000 mbar bis 5×10^{-10} mbar und eine Extraktorröhre mit einer unteren Detektionsschwelle von 10^{-13} mbar zur Messung der niedrigeren Drücke. Da die Vakua beider Teile der Hauptkammer durch ein CF100-UHV-Schieberventil voneinander getrennt werden können, sind dieselben Messröhren ebenfalls in der Spektroskopievakuunkammer verbaut. Für die Vakuumherzeugung sind bei beiden Hauptkammerteilen jeweils zwei Turbomolekularpumpen kaskadiert (nominale Pumpgeschwindigkeit: 701/s und 5501/s). Als gemeinsame Vorpumpe wird eine ölfreie Scrollpumpe verwendet. Außerdem gibt es in der Präpa-

²Fehlschnitt maximal 0,5°, mechanisch poliert.

rationskammer eine weitere Titansublimationspumpe und in der Spektroskopiekammer sogar eine Kombinationspumpe aus Ionen-Getter- und Titansublimationspumpe samt Cryoelement. Damit lassen sich in der Spektroskopiekammer Drücke im Bereich von 10^{-11} mbar erreichen. Der Druck in der Präparationskammer beträgt (nach dem Ausheizen) im Allgemeinen $1-2 \times 10^{-10}$ mbar.

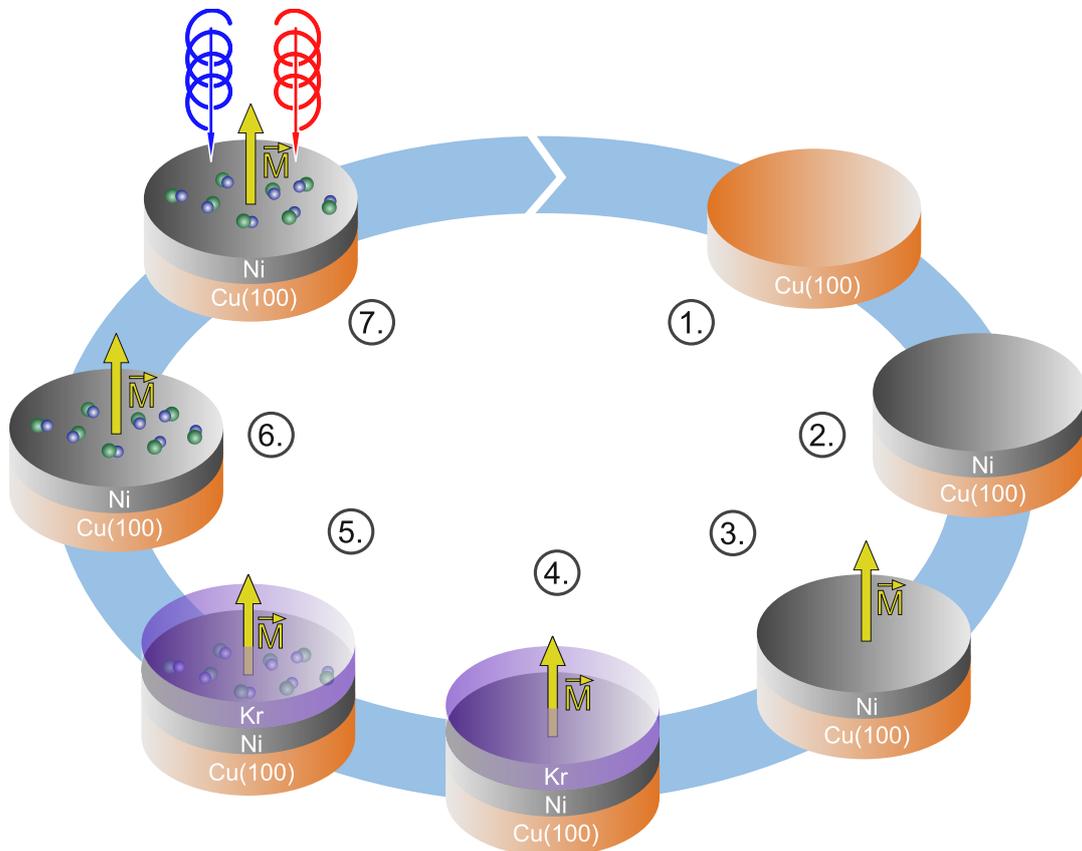


Abbildung 3.2: Obligatorische Präparationsschritte: 1. Der Kristall wird mit Ar^+ -Ionen gesputtert und anschließend bei 900 K getempert; 2. Etwa 20-30 Nickelmonolagen werden auf den Kristall aufgedampft und anschließend bei 400 K getempert; 3. Die Nickelschicht wird magnetisiert; 4. Krypton wird bei etwa 30 K adsorbiert; 5. Cluster werden deponiert (etwa 3% einer Monolage); 6. Krypton wird restlos desorbiert bei 90-100 K; 7. Kobalt- L_3 - und Kobalt- L_2 -Kanten werden mit zirkular polarisiertem Licht gemessen.

Im Folgenden wird der typische Präparationszyklus beschrieben, der schematisch in Abbildung 3.2 skizziert ist. Er kann in sechs Einzelschritte unterteilt werden wobei der 7. Schritt die Messung selber darstellt. Im ersten Schritt muss die Kristalloberfläche präpariert werden. Dies geschieht durch zyklisch abwechselndes „Sputtern“ und „Tempern“

des Kristalls. Dazu wird der Kristall für etwa 30 Minuten mit einem unfokussierten Ar^+ -Ionenstrahl bei einer kinetischen Energie von 1,4 keV (bzw. etwas geringeren Energien am Ende des Sputtervorgangs für eine glattere Oberfläche) und effektiven Probenstromdichten bis zu etwa $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ beschossen. Anschließend wird er für eine Minute auf 900 K erhitzt. Dies ist eine gängige Vorgehensweise zur Gewinnung einer sauberen und glatten Kupferoberfläche [72, 140]. Bei einem neuen Kristall ist es nötig, diesen Zyklus mehrere Male zu wiederholen, um überhaupt ein LEED-Bild zu sehen. Weiterhin kann die chemische Reinheit der Oberfläche durch Photoelektronenspektroskopie untersucht werden (s. Abbildung 3.3). Dazu befindet sich in der Spektroskopiekammer eine Röntgenquelle mit Aluminium- K_α - und Magnesium- K_α -Strahlung sowie ein 150 mm Elektronenanalysator. Im zweiten Schritt der Probenpräparation werden 20-30 Monolagen Nickel auf den Kris-

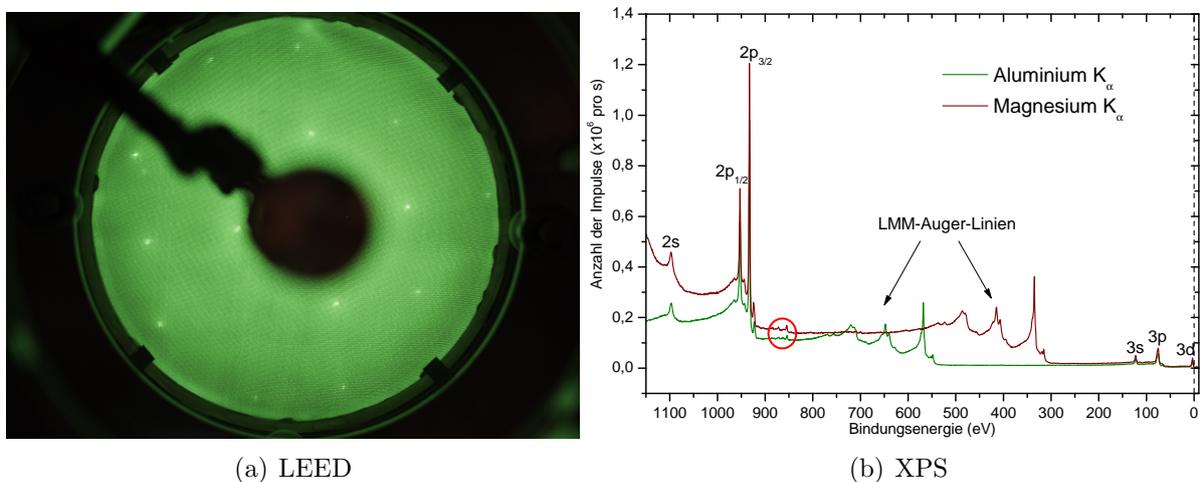


Abbildung 3.3: (a) LEED-Bild eines Cu(100)-Kristalls und (b) Photoelektronenspektren eines Cu(100)-Kristalls mit zwei unterschiedlichen Anregungsenergien. In den Photoelektronenspektren sieht man an der mit einem roten Kreis markierten Stelle eine leichte Nickelverunreinigung. Die Spektren sind jeweils in nur einem Durchlauf innerhalb von lediglich etwa 8 Minuten bei einer Passenergie von 40 eV aufgezeichnet worden.

tall bei ungefähr 100 K aufgedampft. Dies geschieht durch Anlegen einer Spannung von etwa 740 mV zwischen den Verdampferanschlüssen bei einem Strom um die 20 A für etwa 8 Minuten³. Die tatsächliche Schichtdicke kann später durch Vergleich der Intensitäten von Kupfer- L_3 - und Nickel- L_3 -Linien in einer Absorptionmessung über beide Kanten bestimmt werden [41]. Anschließend an das Aufdampfen der Nickelschicht wird diese bei 400 K für eine Minute getempert und danach bei etwa 100 K nahe der Spule magneti-

³Verdampferfolie: 100 μm Dicke, 99,999 % Reinheit.

siert. Dazu wird die Spule dreimal jeweils für 3 Sekunden mit einem Strom von etwa 22 A betrieben. Sobald die Temperatur niedrig genug ist (≈ 40 K), können dann etwa 7 Edelgasschichten Krypton an der „Gasdusche“ des Gasdosiersystems ($p=3 \times 10^{-3}$ mbar für 30 s^4) auf der Probe ausgefrostet werden. In diese Edelgaspufferschicht werden dann die abgebremsten Cluster mit einer Bedeckung von etwa 3% einer Monolage deponiert. Die Menge an Clustern bzw. die Depositionszeit wird über die Stromdichte des Clusterstrahls bestimmt (s. Abschnitt 3.3 auf Seite 61.). Im letzten Schritt bevor die Messungen an den Clustern beginnen können („7.“ in Abbildung 3.2), müssen die Kryptonschichten wieder desorbiert werden, da sie ansonsten bei der Messung durch ihre „isolierende“ Wirkung stören würden. Dieser Vorgang wird Thermodesorptionsspektroskopie genannt (kurz „TDS“) und es lässt sich damit die Anzahl der Monolagen in der Kryptonschicht bestimmen. Dazu wird der Kristall langsam aufgeheizt und die Desorptionsrate von Krypton mit einem Massenspektrometer über die Zeit beobachtet (s. Abbildung 3.4). Bei einem nicht zu schnellen Aufheizvorgang können dann zwei Maxima bei unterschiedlichen Proben Temperaturen aufgelöst werden. Diese gehören zu den desorbierten Kr-Atomen der oberen Lagen, die eine geringere Bindungsenergie besitzen, bzw. zu denen der untersten direkt auf dem Nickelfilm deponierten Lage. Aus dem Verhältnis der Flächen unter den Maxima kann man dann die Menge der desorbierten Kr-Monolagen abschätzen, die zuvor zur Deposition der Cluster auf der Nickelschicht adsorbiert wurden.

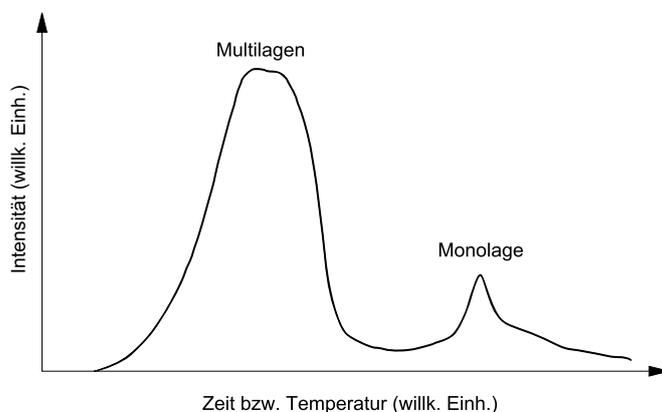


Abbildung 3.4: Thermodesorptionsspektrum von Kr-Monolagen auf Ni/Cu(100).

Die Methode des Soft Landing wird nochmal im Abschnitt 3.1.3 erklärt. Der Durchlauf eines kompletten Zyklus nach Abbildung 3.2 dauert etwa 4-5 Stunden. Er wurde für alle Cluster bis auf den Co_1 -Cluster mindestens zweimal durchgeführt.

⁴Da die Druckmessung am Sputtergasstand über längere Zeit variieren kann, müssen diese Werte eventuell jedesmal neu eingestellt werden.

Für ergänzende Details zu den grundlegenden Teilen des Experimentes kann auf ältere Informationen zurückgegriffen werden. Siehe dafür die Referenzen [56], [107], [138] und [73].

3.1.3 Soft Landing

Um zu gewährleisten, dass die Cluster bei der Deposition nicht zerstört werden und ebenfalls die Oberfläche intakt bleibt, verwenden wir die Methode des „Soft Landing“. Als „Soft Landing“ wird entweder die Deposition der Clustern bei niedrigen Energien bis etwa 1 eV/Atom [27] bezeichnet oder speziell die vorhergehende Deposition von einigen Edelgasmonolagen als Pufferschichten [106]. Wie gezeigt wurde [28, 27, 64, 106], können diese effektiv eine Fragmentation der Cluster vermeiden, indem sie sukzessive die kinetische Energie der auftreffenden Cluster durch Stöße mit diesen aufnehmen und dissipieren.

Edelgasschichten sind gerade aufgrund ihrer geringen internen Bindungsenergien (s. 2.2, S. 18) hervorragend als Pufferschichten geeignet. In einer Veröffentlichung von Fedri-go et al. sind die Fragmentationsraten von Ag_2^+ -Ionen bei der Deposition in Xe-, Kr- bzw. Ar-Filme auf Pt(111) in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Cluster (Abbildung 3.5 (a)) sowie die Fragmentationsraten verschiedener Dimer-Kationen, die bei 10 eV kinetischer Energie in Ar Filme deponiert (Abbildung 3.5 (b)) wurden, experimentell bestimmt worden. Es zeigt sich, dass besonders bei niedrigen Depositionsenergien die Fragmentationsraten bei der Verwendung von Krypton und Argon als Puffergas sehr ähnlich sind. Weiterhin kann man sehen, dass die Fragmentationsraten auch bei einer Energie von 10 eV schon recht gering sind. Eine höhere Bindungsenergie (bzw. eine geringer kinetische Energie) der Cluster reduziert wie erwartet ebenfalls die Fragmentationswahrscheinlichkeit.

Bei den Messungen in dieser Arbeit wurden sowohl geringe kinetische Energien der Cluster von maximal 1 eV/Atom sowie Krypton-Edelgasschichten als Unterlage verwendet. Diese Kombination aus geringer kinetischer Energie und Verwendung von Edelgasschichten sollte also die Fragmentation der Cluster minimieren. Genauere Details über die „Soft Landing“-Methode können in Ref. [107] gefunden werden.

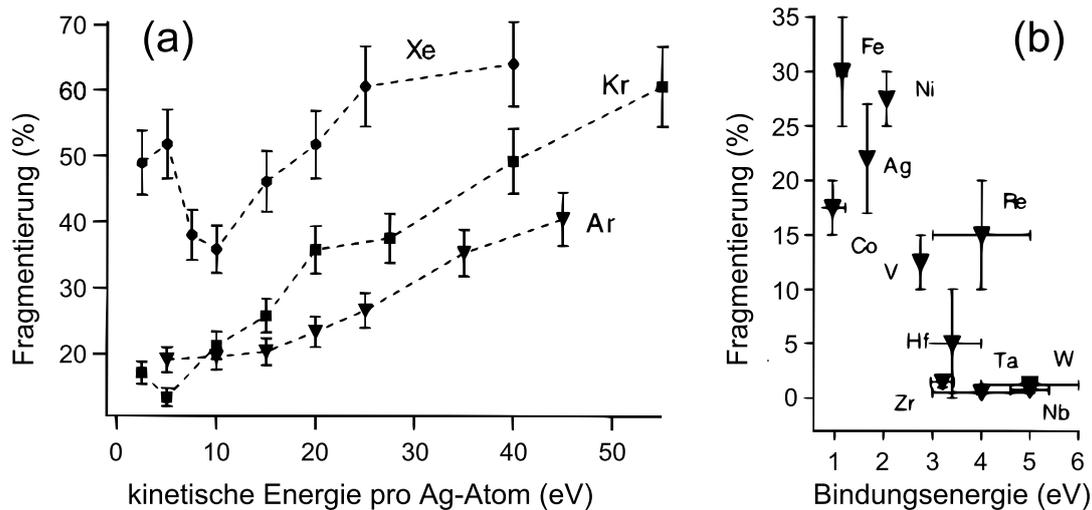


Abbildung 3.5: Bilder aus Ref. [64]: (a) Fragmentationsraten von Ag_2^+ -Ionen bei Deposition in unterschiedliche Edelgasmatrizen in Abhängigkeit der kinetischen Energie pro Atom. (b) Fragmentationsrate unterschiedlicher Dimer-Kationen bei Deposition in Ar-Filme und einer kinetischen Energie von 10 eV. Lediglich die Fe_2^+ -Ionen wurden mit 20 eV in eine CO-Matrix deponiert.

3.2 Synchrotronstrahlungsquelle: Bessy II

Die Messungen an den deponierten Clustern wurden allesamt an der Synchrotronstrahlungsquelle Bessy II⁵ in Berlin durchgeführt. Der Elektronenspeicherring am Bessy II führt Elektronen mit einer maximalen Energie von 1,7 GeV bei einer Stromstärke bis 300 mA. Er kann in drei Betriebsmodi betrieben werden, nämlich im „Multi-Bunch“, im „Single-Bunch“ und im „Low-Alpha“-Modus. Der von uns genutzte Modus ist der „Multi-Bunch“-Modus, bei dem gleichzeitig ungefähr 350 Elektronenpakete mit einem zeitlichen Abstand von 2 ns im Speicherring umlaufen⁶. Der Ringstrom fällt während des Betriebes exponentiell ab und es wird deshalb alle 8 Stunden eine Injektion nach dem „Bottom-up“-Prinzip durchgeführt. Dafür muss der Strahlbetrieb etwa für 15 Minuten angehalten werden. Es soll im Folgenden ein Überblick über die Apparaturen und Messbedingungen am Strahlrohr der „UE52-SGM“ gegeben werden.

⁵Offizielle Internetseite: „http://www.helmholtz-berlin.de/user/photons/index_en.html“.

⁶Die Anzahl der Elektronenpakete wurde und wird unter Umständen über längere Zeit erhöht, um größere Ringströme zu erzielen.

3.2.1 UE52-SGM

Der Messplatz am Strahlrohr der UE52-SGM hat zwei Besonderheiten, die für unser Experiment vonnöten sind. Zum einen gibt es hier gerade genug Platz um ein derart großes Experiment unterzubringen und zum anderen liefert er zirkular polarisierte Strahlung in dem von uns benötigten Energiebereich. Darüber hinaus besitzt sie einen Mikrofokus, das heisst man kann den Photonenstrahl auf eine Fläche im Mikrometerbereich fokussieren. Eine schematische Ansicht des Strahlrohres ist in Abbildung 3.6 gezeigt.

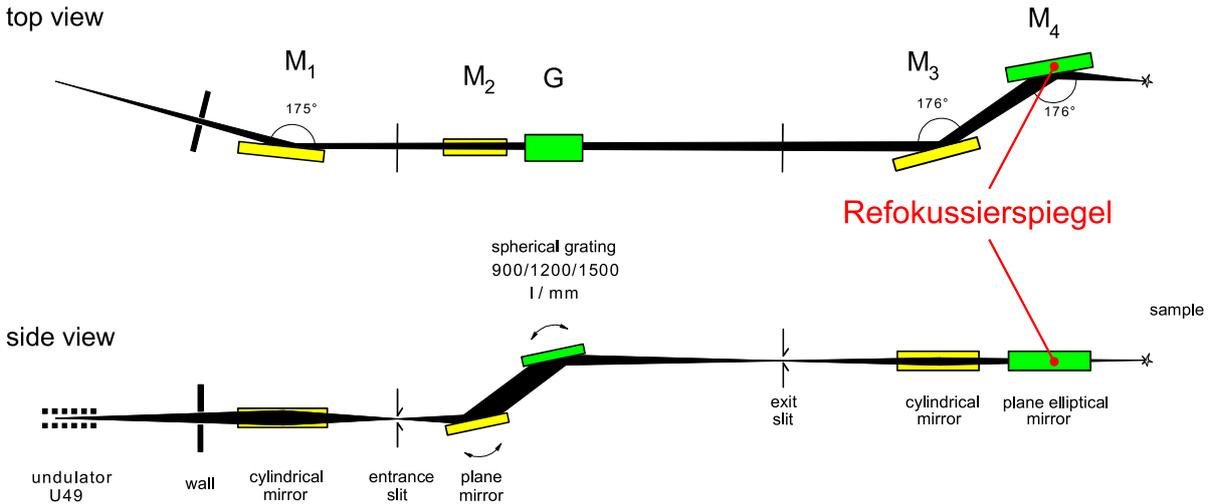


Abbildung 3.6: Zwei verschiedene Ansichten der UE52-SGM. **Oben:** Draufsicht. **Unten:** Seitenansicht.

Wie der Name schon andeutet, handelt es sich um ein Strahlrohr mit Undulator⁷, der aus einer Reihe von Dipolmagneten mit einer um 180° gedrehten Ausrichtung der Pole benachbarter Dipole besteht. Die umlaufenden Elektronen werden bei Durchquerung desselben auf eine sinus-ähnliche Bahn gezwungen und emittieren dabei aufgrund ihrer relativistischen Geschwindigkeit längs ihrer Bewegungsrichtung, die im Mittel dieselbe ist wie ohne Undulator, Photonen [189, 119]. Die Energie der Photonen kann eingestellt werden durch Änderung des Abstandes zwischen den Dipolmagneten, wodurch sich die Periode der oszillatorischen Bewegung ändert. Für eine Änderung der Polarisation der Strahlung benötigt man eine weitere Reihe von Dipolmagneten parallel zu den vorherigen angeordnet, so dass sich ober- und unterhalb der Ebene, auf der sich die Elektronen bewegen, Dipolmagnete befinden und durch einen Versatz der Reihen gegeneinander zirkuläre Strahlung erzeugt werden kann. Der Undulator hat z. B. gegenüber einem einfachen Dipolmagneten („Bending“-Magnet) den Vorteil, dass aufgrund

⁷Bei uns wurde er in der 3. Harmonischen betrieben.

der langen Pulsdauer im Undulator eine sehr viel schmalere Energiebandbreite erreicht werden kann und die Intensität quadratisch mit der Anzahl der Perioden von Magneten zunimmt. Nach dem Eintritt in das Strahlrohr wird der Photonenstrahl über einen zylindrischen Spiegel durch einen Eingangsspalt auf einen sphärischen Gittermonochromator mit 1200 Linien pro mm (s. Abbildung 3.6) gelenkt, der darüber hinaus das einfallende Licht monochromatisiert. Vor den letzten beiden Spiegeln gibt es außerdem noch einen Ausgangsspalt, der per Hand verstellt werden kann. Eine Verkleinerung dieses Spaltes führt zu einer besseren räumlichen Auflösung als auch zu einer etwas besseren Energieauflösung. Dafür geht dabei verständlicherweise Strahlintensität verloren. Da wir anstatt einer besseren Auflösung für unsere Experimente an den sehr verdünnten Clusterproben eher mehr Intensität benötigten, wurde dieser meist auf einen Wert von $100\ \mu\text{m}$ eingestellt. In diesem Fall ist der Fokuspunkt des Photonenstrahls immer noch sehr viel kleiner als der Bereich von etwa $1\ \text{mm}^2$ im Durchmesser, innerhalb dessen die Cluster auf unserer Probe zu finden waren. Demnach musste vor jeder Messung dieser Bereich auf der Probe gefunden werden. Dazu wurde die Probe mit linear polarisiertem Licht (für eine höhere Intensität bei schnellerer Energieabtastung) zeilen- und spaltenweise abgefahren.

Einige besondere Daten der Synchrotronstrahlungsquelle sowie des Strahlrohres sind in Tabelle 3.1 zusammengetragen. Für mehr Informationen über das Strahlrohr „UE52-SGM“ siehe [74] und [148].

Elektronenenergie im Speicherring	1,7 GeV
Ringstrom	300 mA
Energiebereich Photonen	90-1500 eV
Grad der zirkularen Polarisation	90 %
Photonenfluss bei 750 eV	8×10^{10} (Photonen/s/0,1A/dE)
Auflösung bei 650 eV	110 meV
Fokusgröße am Experiment	$17,4\ \mu\text{m}$ (hor.) x Austrittspaltgröße (vert.)
Basisdruck	$\approx 2 \times 10^{-9}$ mbar

Tabelle 3.1: Einige Daten des Elektronenspeicherringes am Bessy II und des Strahlrohres „UE52-SGM“ bei einer Austrittsspalt-Einstellung von $20\ \mu\text{m}$.

3.2.2 Datenerfassung

Die Datenerfassung erfolgte auf einem OS/2-System. Das Messprogramm „EMP2“ steuert dabei die Parameter des Strahlrohres und zeichnet das jeweilige Probenstrom- und

Spiegelstromsignal auf. Der Strom, der durch die Emission von Elektronen aus der Probe durch die Bestrahlung entsteht ist abhängig von der Bestrahlungsintensität. Deshalb muss er auf die Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung normiert werden. Als Maß für diese Intensität dient der letzte Spiegel des Strahlrohres. Zur Abnahme des Probenstromes und des Spiegelstromsignal werden nun direkt die Probe und der Refokussierspiegel über einen Messverstärker mit eingebautem Strom-Frequenzwandler geerdet. Damit wird das TEY-Signal⁸ direkt in ein TTL-Frequenzsignal umgewandelt, das durch einen vom Messprogramm gesteuerten Frequenzzähler ausgelesen werden kann. Wie außerdem in Abbildung 3.7 gezeigt wird, messen wir grundsätzlich in polarer Geometrie (also bei senkrechtem Einfall mit senkrechter zur Oberfläche ausgerichteter Magnetisierung), da hier das XMCD-Signal am größten ist.

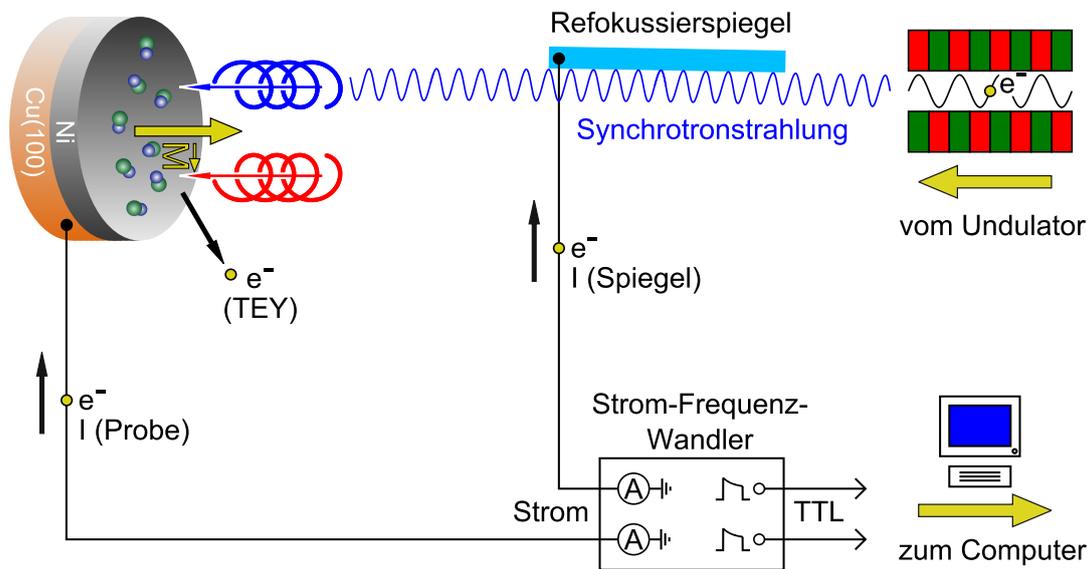


Abbildung 3.7: Messgeometrie und Signalaufzeichnung an der UE52-SGM.

⁸„TEY“ steht für „Total Electron Yield“.

3.3 Massenspektren

Damit Cluster einer ausgewählten Sorte auf der Probe deponiert werden können, benötigen wir die genaue Kenntnis über die Massenspektren der einzelnen „Targetmaterialien“. Dazu werden zunächst die Verläufe der Clusterströme in Abhängigkeit des Magnetfeldes in dem oben bereits erwähnten Dipolmagneten aufgezeichnet. Die Detektion der Clusterionen, die aufgrund des am Target eingestellten Potentials von +500 V einfach positiv geladen sind⁹, erfolgt über einen Stiftkontakt („Pin“) am Manipulatorkopf auf der gegenüberliegenden Seite der Probe. Dieser hat eine glatte, kreisförmige Oberfläche mit einem Durchmesser von 2 mm. Wenn der Clusterstrom auf diesen fokussiert wird, kann man daraus die Anzahl der Metallkationen, die pro Zeiteinheit auf diese Fläche definierter Größe treffen, bestimmen. Durch Integration des Stromes über die Zeit erhält man dann die prozentuale Bedeckung der Fläche mit Clustern. Die Bedeckung B berechnet sich demnach (mit $N_{Cluster}$ = Anzahl an deponierten Clustern pro Sekunde, $N_{Cl-Atome}$ = Atomanzahl im Cluster, F_{Pin} = Fläche des Stiftkontaktes in mm^2 , $\sigma_{Unterlage}$ = Anzahl der Oberflächenatome der Unterlage pro mm^2 und t_{Depos} = Depositionszeit in Sekunden) zu:

$$B = \frac{N_{Cluster} N_{Cl-Atome}}{F_{Pin} \sigma_{Unterlage}} t_{Depos} (\%) \quad (3.1)$$

Um letztlich die Cluster auf der Probe zu deponieren muss der Manipulator lediglich um 180° gedreht werden. Da wir für unsere Clusterproben 3 % einer Monolage deponieren wollen, interessiert uns nur die dafür benötigte Depositionszeit. Bei einer Ni(100)-Unterlage mit einer Anzahl von $1,6 \times 10^{13}$ Oberflächenatomen/ mm^2 [107] ergibt sich eine Depositionszeit in Abhängigkeit des Clusterstromes $I_{Cluster}$ in nA und Atomanzahl im Cluster $N_{Cl-Atome}$ für die Depositionszeit in Sekunden:

$$t_{Depos} = \frac{231}{I_{Cluster}(nA) N_{Cl-Atome}} (s) \quad (3.2)$$

Damit ergibt sich als Beispiel für den Co_2Pt_2 -Cluster bestehend aus 4 Atomen mit einem Strom von 100 pA eine Depositionszeit von 10 Minuten. Zur genauen Einordnung der einzelnen Clustersorten muss ein Massenspektrum aufgezeichnet werden, das auf die Masse der Cluster kalibriert werden kann. Die Clusterionen werden durch die Lorentzkraft im Magneten auf Kreisbahnen abgelenkt. Da diese der Zentrifugalkraft entspricht, ergibt sich folgende Bedingung, unter der ein Cluster der Masse m beobachtet bzw. detektiert werden kann [56, 107], wobei B in diesem Fall die magnetische Flußdichte im

⁹Die Ausbeute an zweifach geladenen Kationen ist sehr gering (weit unterhalb 1 %).

Magneten und U die Beschleunigungsspannung (Targetspannung) sowie r den Radius des Magneten darstellt.

$$m = \frac{e B^2 r^2}{2U} = C \frac{B^2}{U} \quad (3.3)$$

Da e und r gegebene Größen sind, gilt ebenfalls die zweite Gleichung in 3.3, wenn C eine Konstante bezeichnet.

Als Targetmaterialien wurden außer dem CoPt-Target [73] „Targets“ aus CoPd- und FePt-Legierungen verwendet¹⁰. Einige in diesem Zusammenhang wichtige Größen dieser Elemente der Legierungsmetalle sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Element	Atommasse (u)	Elektronenkonfiguration	Anzahl stabiler Isotope
Fe	55,845	$[Ar]3d^64s^2$	4
Co	58,93320	$[Ar]3d^74s^2$	1
Pd	106,42	$[Kr]4d^{10}$	6
Pt	195,084	$[Xe]4f^{14}5d^96s^1$	5

Tabelle 3.2: Selektierte Eigenschaften der Übergangsmetalle Eisen, Kobalt, Palladium und Platin.

Entscheidend für die Abfolge der im Massenspektrum auftretenden Cluster bei Legierungsmaterialien ist das Verhältnis der Massen der einzelnen Elemente in der Legierung. Für die Massentrennung ist hierbei ein Wert optimal, der möglichst weit von einem ganzzahligen Verhältnis entfernt ist. Das Massenverhältnis von Palladium zu Kobalt beträgt etwa 1,9:1, während es bei Eisen und Platin etwa 3,5:1 beträgt. Die Massenspektren von CoPd und FePt sind in den Abbildungen 3.8 bzw. 3.11 zu finden. In diesen sowie in den weiteren Massenspektren werden experimentell positiv geladene Kationen detektiert. Der allgemeine Verlauf der Massenspektren ist primär durch einen streng monotonen Abfall zu größeren Clusterionen hin gegeben und kann durch ein Potenzgesetz beschrieben werden [194]. Dem überlagert ist eine spezifische Abhängigkeit der Clusterausbeute von deren Erzeugungswahrscheinlichkeit und Stabilität.

Im CoPd-Massenspektrum ist bereits der dritte Cluster ein Mischcluster (Co_1Pd_1). Aufgrund des ungünstigen Massenverhältnisses von Kobalt und Palladium sind im Prinzip nur die Cluster Co_1Pd_1 , Co_2Pd_1 und eventuell noch Co_3Pd_1 einzeln detektierbar. Danach werden die einzelnen Linien zu größeren Massen hin deutlich asymmetrisch. Ein gewisser Anteil dieser Asymmetrie ist allerdings messtechnischer Natur. Wie auch schon in der Arbeit von Ehrke [56] nachzulesen ist, werden die Peaks durch die Eingangska-

¹⁰Stoffmengenanteile: 66%/33% (Co/Pd) und 50%/50% (Fe/Pt).

pazität des Messverstärkers asymmetrisch verzerrt. Dies wird insbesondere beim Mono-merpeak deutlich, da bei diesem die größte Stromänderungsrate auftritt, die natürlich weiterhin von der Änderungsgeschwindigkeit der Steuerspannung des Magneten also der Abtastgeschwindigkeit abhängt. Dieses Problem verschwindet natürlich, sobald man die Massenselektion statisch auf einen bestimmten Cluster einstellt.

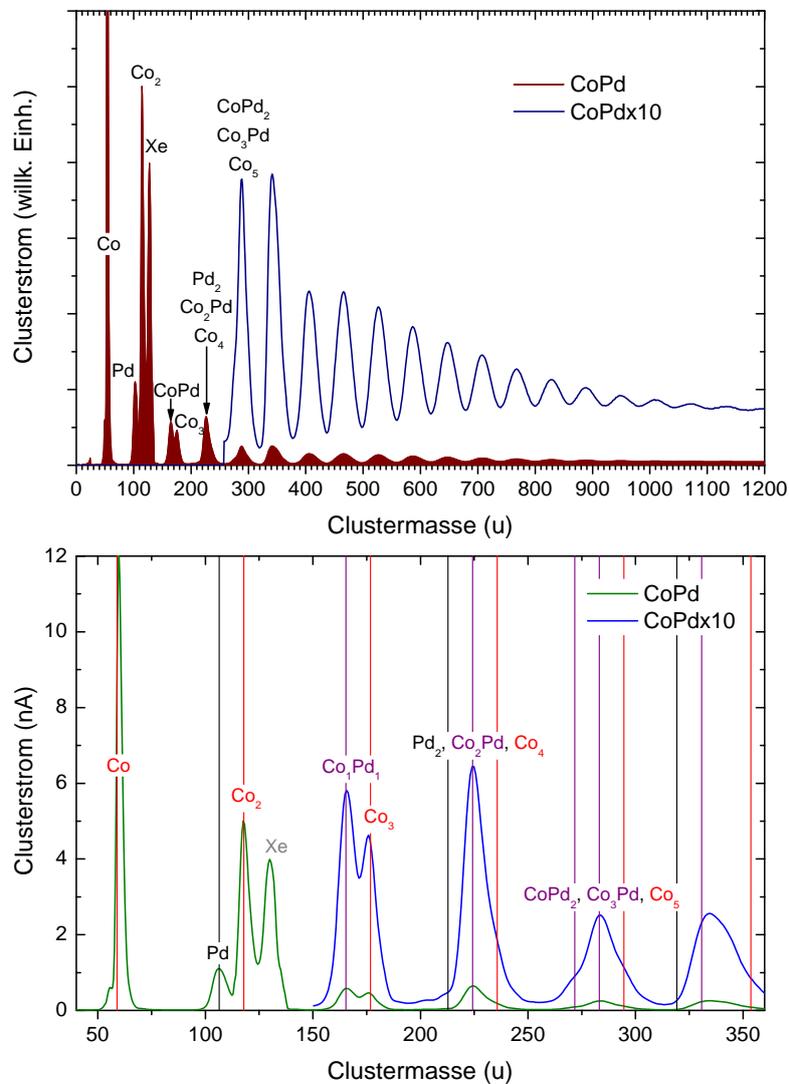


Abbildung 3.8: CoPd-Massenspektrum. **Oben:** Großer Massenbereich. **Unten:** Kleinerer Massenbereich mit Markierung der Massen spezifischer Clusterkationen aufgrund der Werte für die Atommassen aus Tabelle 3.2 durch vertikale Linien.

Einen weiteren Beitrag für verbreiterte Linien liefert die natürliche Verbreiterung durch die Isotopenverteilung. Aus Tabelle 3.2 kann man ablesen, dass für Kobalt nur ein stabi-

les Isotop existiert jedoch Palladium und Platin gleich mehrere stabile Isotope aufweisen. Die Verteilung ist beim Palladium insgesamt deutlich breiter als bei Platin (Abbildung 3.9). Beim Eisen ist wiederum die Isotopenverbreiterung eher vernachlässigbar.

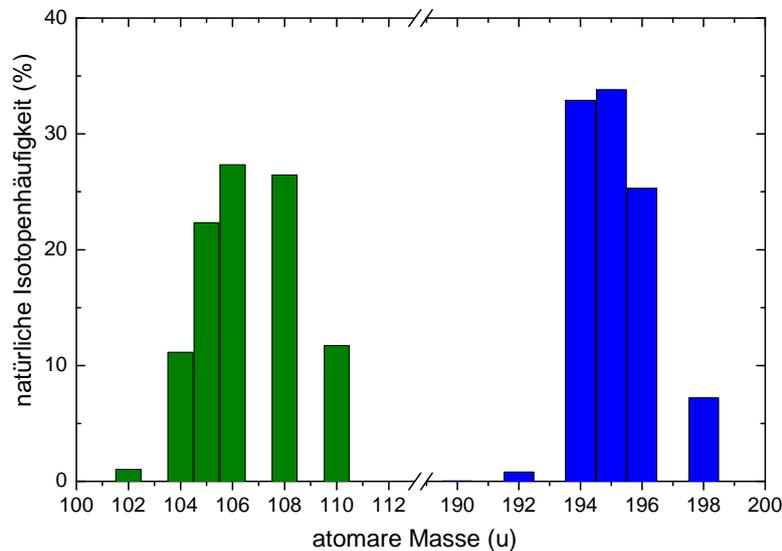


Abbildung 3.9: Isotopenhäufigkeit bei Palladium (grüne Balken links) und Platin (blaue Balken rechts).

Bei der genaueren Betrachtung des CoPd-Massenspektrums im Bereich des Co_1Pd_1 -Clusters (Abbildung 3.10) fällt auf, dass die Linien des Co_1Pd_1 und des Co_3 -Clusters nahezu durch zwei Gaußkurven wiedergegeben werden. Man kann erkennen, dass eine Überlappung kaum stattfindet und die beiden Clustersorten bis auf einen geringen Fehler getrennt voneinander deponiert werden können. Die Situation verbessert sich dann nochmals wesentlich, wenn der Clusterstrom tatsächlich auf einen ausgewählten Cluster optimiert wird. Dazu muss vor jeder Deposition das Linsensystem auf einen speziellen Cluster eingestellt werden.

Das Massenspektrum von FePt (Abbildung 3.11) sieht recht verschieden zum CoPd-Massenspektrum aus. Ein Merkmal beim FePt-Massenspektrum ist dabei besonders auffällig. Die Reihe der Fe_1Pt_x -Cluster fällt mit steigendem Platinanteil stark ab. Weniger ausgeprägt ist der Abfall dagegen bei der Serie der Fe_2Pt_x -Cluster, während der Strom der Fe_3Pt_x -Cluster in Abhängigkeit vom x-Wert sogar ansteigt. Das führt dazu, dass sich die Intensitätsverhältnisse innerhalb der Dreiergruppen Fe_1Pt_x , Fe_2Pt_x und Fe_3Pt_x bei größeren Clustern beinahe umkehren. Also ist die am Anfang größte Linie (Fe_1Pt_x) zum Ende des Massenspektrums kleiner als die zu Beginn des Massenspektrums kleinste Linie der Dreiergruppe (Fe_3Pt_x) bei niedrigem x. Zur optischen Hervorhebung sind jeweils

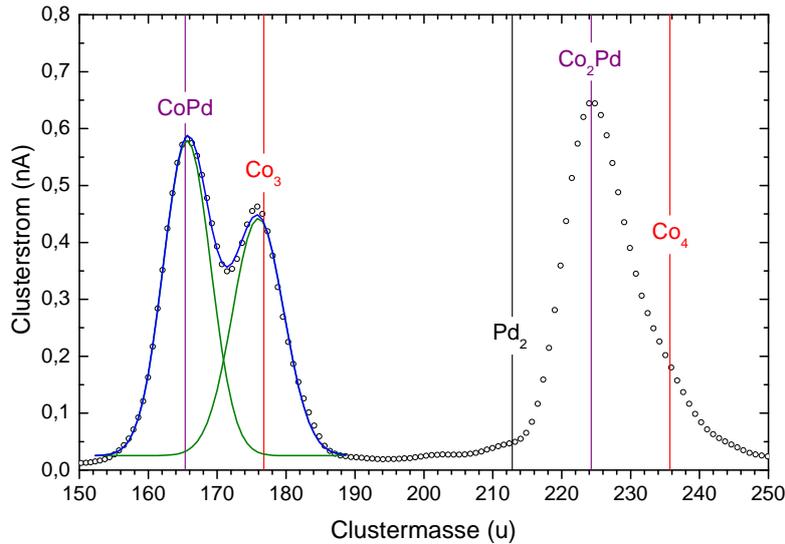


Abbildung 3.10: Co_1Pd_1 und Co_3 im Massenspektrum des CoPd-Targets mit Anpassung des $\text{Co}_1\text{Pd}_1/\text{Co}_3$ -Doppelpeaks.

die Bereiche der Fe_yPt_3 -, Fe_yPt_4 - und Fe_yPt_5 -Clustern (mit $y=1,2,3$) in Abbildung 3.11 voneinander abgegrenzt. Im Prinzip müsste man eigentlich die integralen Peakflächen als Vergleich heranziehen, aber es lassen sich auch schon durch diese etwas grobe Abschätzung Tendenzen erkennen. Das überraschende an der obigen Beobachtung ist vor allem, dass die Intensitäten der Fe_3Pt_x -Cluster für größere x -Werte, also bei größeren Clustern, zunehmen. Bei dem bezüglich der Konstituenten sehr ähnlichem CoPt-Massenspektrum mit demselben Stoffmengenverhältnis wird der Clusterstrom bei fester Platinatomanzahl mit größer werdendem Kobaltanteil durchgehend kleiner [73].

Für weitere Untersuchungen kann es notwendig sein, eine höhere Auflösung der Massenspektren zu erreichen bzw. mit höheren kinetischen Energien der Cluster zu arbeiten. Erste Tests mit höheren Target-Spannungen wurden dazu am FePt-Target durchgeführt. Es wurden Massenspektren bei 500 V sowie außerdem bei 600 V und bei 700 V aufgenommen. Aufgrund der „Formel von Liouville“ [99] sollte sich bei einer Erhöhung des Impulses der Cluster deren Fokussierbarkeit verbessern lassen. Es stellte sich heraus, dass die Auflösung durch eine Erhöhung der Target-Spannung und ebenfalls die Intensität des Clusterstrahles erhöht werden konnten. Dafür war jedoch wie theoretisch erwartet eine Erhöhung aller Linsenspannungen um ziemlich genau das Verhältnis der unterschiedlichen Target-Spannungen nötig. Ein absolutes oberes Limit für die Erhöhung der kinetischen Energie der Cluster geben dann die Spannungsfestigkeiten der einzelnen Linsen vor.

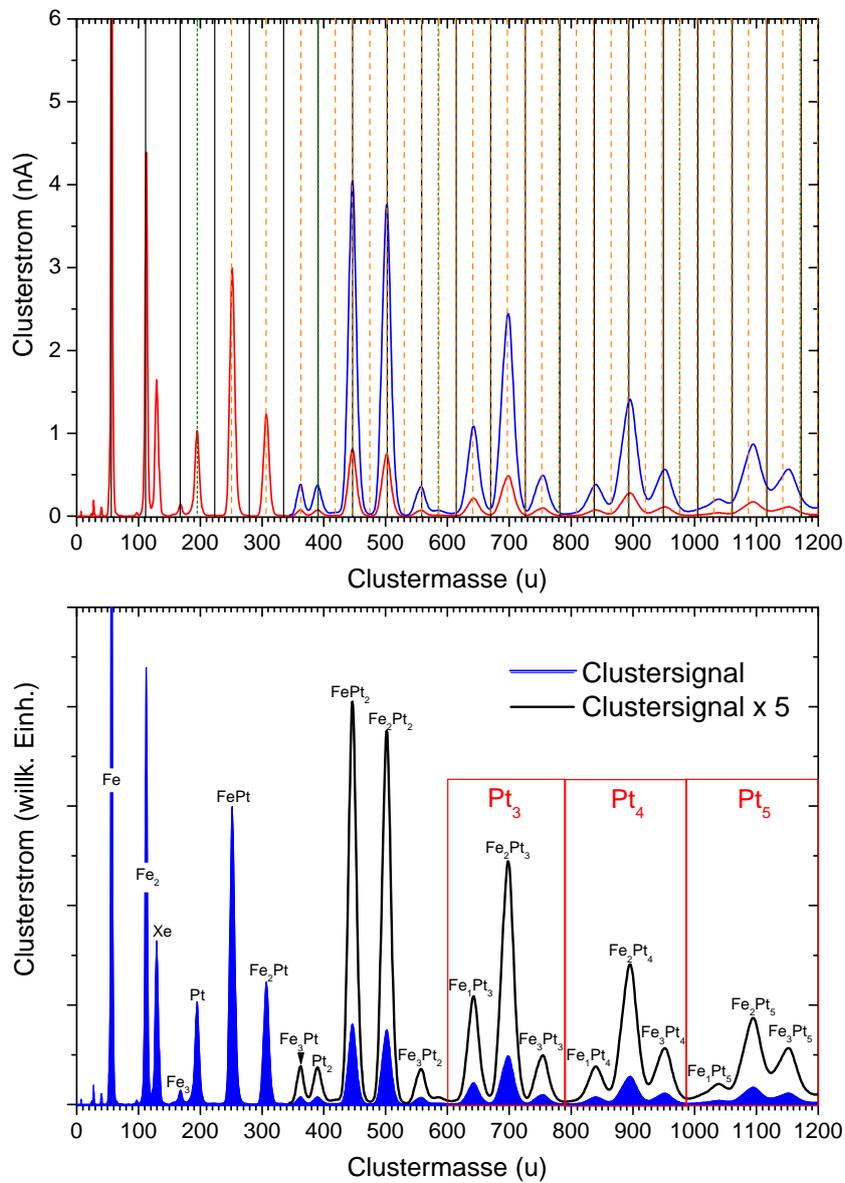


Abbildung 3.11: FePt-Massenspektrum. **Oben:** die vertikalen Linien markieren die Positionen der reinen Fe-Cluster (schwarz), der reinen Pt-Cluster (grün gepunktet) bzw. der Mischcluster (orange gestrichelt). **Unten:** Den einzelnen Linien sind die entsprechenden Cluster zugeordnet.

4 Ergebnisse und Diskussion

Bei den im Folgenden gezeigten Daten und Spektren handelt es sich um Ergebnisse von Röntgenabsorptionsmessungen an Proben der 3d-Übergangsmetalle Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer, des 4d-Übergangsmetalls Palladium sowie des 5d-Übergangsmetalls Platin. Mit Ausnahme des Platins liegen die wichtigen Absorptionskanten dieser Elemente im verfügbaren Energiebereich des Strahlrohrs am BESSY II in Berlin¹. Im Fall des Palladiums sind jedoch wie zu erwarten war, keine sonderlich aussagekräftigen Absorptionsmessungen möglich gewesen. Die entsprechenden Elektronenübergänge sind hier diejenigen von 3p-Zuständen in 4d-Zustände anstatt wie bei den 3d-Übergangsmetallen von 2p- in 3d-Zustände.

Im folgenden Unterkapitel werden zuerst einige grundlegende Aspekte zu den Messungen dargelegt. Dabei wird auf die Auswertung der Daten eingegangen. Im Anschluss daran beginnt die Darstellung der Messergebnisse mit Absorptionsmessungen an Kobaltclustern auf Cu(100). Bei den XMCD-Messungen wird zuerst auf die ferromagnetischen Unterlagen Eisen und Nickel auf Kupfer eingegangen. Diese dienen durch die interatomare Austauschkopplung als „Spinpolarisator“ für die auf ihnen deponierten Cluster. In den weiteren Abschnitten werden schließlich die Ergebnisse von XMCD-Messungen an Kobalt- und Kobalt-Legierungsclustern sowie an Eisen- und Eisen-Legierungsclustern diskutiert.

Die XMCD-Messungen beinhalten die Systeme Co_1 , Co_3 , Co_1Pd_1 , Co_2Pd_1 sowie Fe_1 , Fe_2 , Fe_1Pt_1 , Fe_2Pt_1 und Fe_2Pt_2 auf Ni/Cu(100) und Co_2Pt_2 auf Fe/Cu(100).

4.1 Messdaten und Auswertung der Daten

In diesem Abschnitt soll kurz auf die übliche Vorgehensweise bei der Auswertung der Messdaten eingegangen werden. Die Grundlagen dazu wurden bereits in Abschnitt 2.5 auf Seite 38 und in Kapitel 3.1 auf Seite 50 erläutert.

¹Dies war die „UE52-SGM“ der Berliner Elektronen-Speicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY II), s. Abschnitt 3.2.1 auf S. 58.

Es werden die Absorptionsspektren, die zu jeder Messung mit jeweils positiver und negativer Helizität aufgenommen wurden, zuerst zur Normierung auf die einfallende Intensität durch den Spiegelstrom geteilt. Der Spiegelstrom wird synchron zu jeder Messung vom letzten Refokussierspiegel des Strahlrohres aufgenommen (s. Abb. 3.6 auf S. 58 und Unterkapitel 3.7, S. 60). Je nach Qualität der einzelnen Spektren können dann die geeigneten Spektren gleicher Helizität addiert werden. Die gemittelten Spektren müssen dann zur Bildung der Differenz- und Summenspektren weiterhin im Wesentlichen vor der L_3 - und hinter der L_2 -Kante angeglichen werden. Dies kann im Allgemeinen durch Multiplikation mit einem Faktor und Addition einer Konstanten erreicht werden. Sobald die Spektren gut übereinander liegen, lässt sich an diese der gemessene Untergrund vor der L_3 -Kante anpassen. Schematisch sind die nun folgenden einzelnen Schritte der Auswertung inklusive der Anpassung am Beispiel von Fe_2 auf Nickel in Abbildung 4.1 gezeigt.

Für die Untergrundspektren wird der Absorptionsverlauf einer Nickelschicht im Bereich der Absorptionskanten der Cluster ohne die deponierten Cluster gemessen. Die Spektren erwiesen sich durchweg bei positiver und negativer Helizität als identisch und konnten gemittelt bzw. zur Unterdrückung des Rauschens durch eine quadratische Funktion angepasst werden. Von den Spektren mit positiver und negativer Helizität wird dann der angepasste Untergrund subtrahiert.

Im Summenspektrum treten, wie bereits erwähnt (2.5.5, S. 48), auch andere Beiträge als die der 2p-3d-Übergänge auf. Diese gehen nicht in die Berechnung ein und müssen separiert werden. Dazu wird eine Stufenfunktion mit zwei Stufen, die an das Summenspektrum angepasst wird und in Abbildung 4.1 links unten dargestellt ist, im nächsten Schritt wiederum vom Summenspektrum abgezogen, um das Summenspektrum bezüglich der 2p-3d-Übergänge zu erhalten. Die genaue Form der Stufen ist zwar für die spätere Form des Summenspektrums nach Abzug der Stufenfunktion nicht aber für die absoluten magnetischen Momente entscheidend. Jedoch spielt natürlich die Höhe der Stufen als auch deren Position eine Rolle bei der absoluten Bilanz. Das Verhältnis der Stufenhöhen der „ L_3 -Stufe“ und der „ L_2 -Stufe“ sollte entsprechend der Entartung $2j + 1$ des $2p_{1/2}$ -Zustandes (2 Elektronen) und des $2p_{3/2}$ -Zustandes (4 Elektronen) 4:2 bzw. 2:1 betragen [34]. Dieses Verhältnis wurde hier für die Stufenhöhen angenommen. Die Position der Stufen wurde, wie oft in der Literatur zu finden, wie in Abbildung 4.1 gewählt. Der Anfang und das Ende der Stufenfunktion werden damit an die Messdaten angeglichen, so dass sowohl vor der L_3 -Kante als auch hinter der L_2 -Kante die Absorption auf Null abfällt.

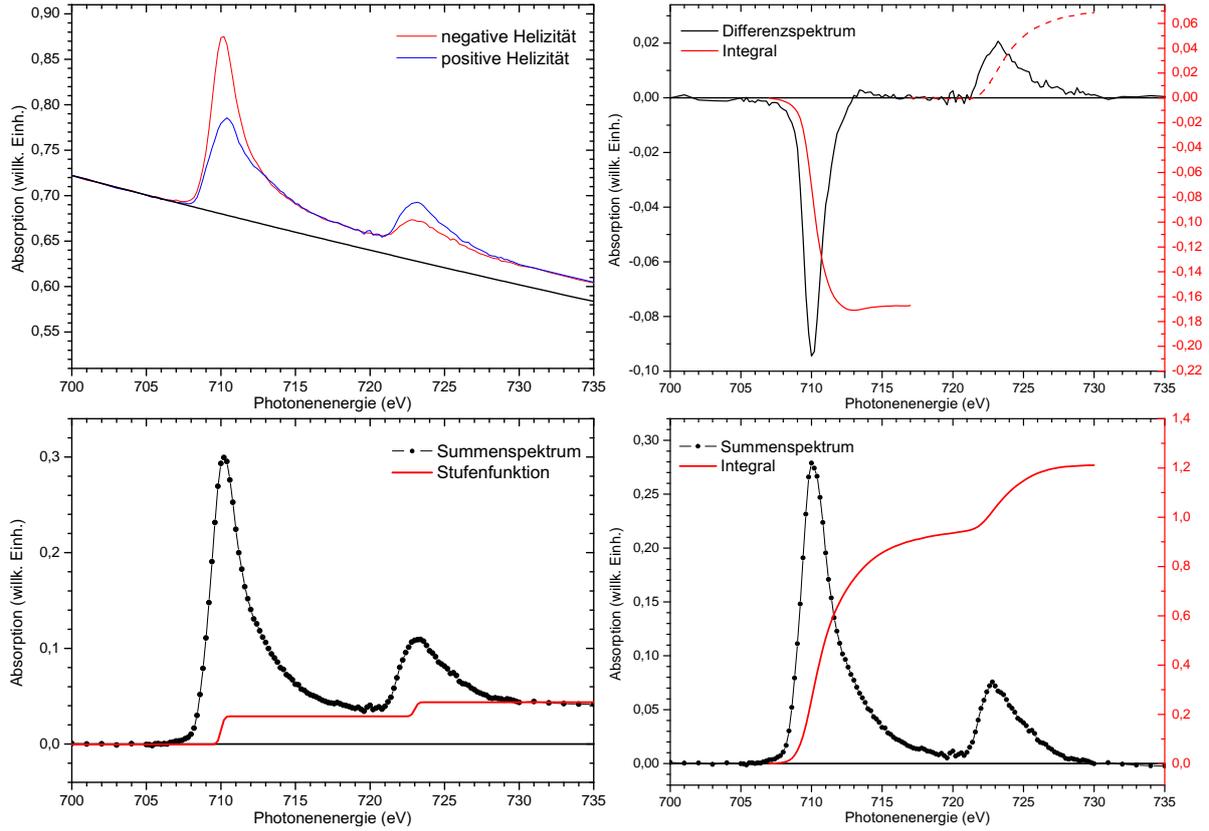


Abbildung 4.1: **Oben links:** Normierte und angepasste gemittelte Rohdatenspektren beider Helizitäten (σ^+/σ^-) von Fe-Clustern auf Nickel; **oben rechts:** Differenzspektrum ($\sigma^+ - \sigma^-$); **unten links:** untergrundkorrigierte und addierte Spektren samt angepasster Stufenfunktion; **unten rechts:** addierte Spektren nach Abzug der Stufenfunktion (vergleichbar mit Darstellung „(b)“ aus Abb. 2.13 auf S. 48).

Hat man die Flächen A, B und C aus dem Differenz- bzw. dem Summenspektrum extrahiert, kann man daraus schließlich über die Größen L_z und S_z aus den Formeln (2.17) und (2.18) die magnetischen Momente $m_l = -\mu_B/\hbar \langle L_z \rangle$ und $m_s = -2\mu_B/\hbar \langle S_z \rangle$ berechnen. Um die tatsächlichen absoluten Werte zu erhalten, muss in die Berechnung noch ein Faktor für den Polarisationsgrad P der einfallenden Röntgenstrahlung (90 %, s. Tabelle 3.1 auf Seite 59) eingehen. Außerdem wurde auf die relative Magnetisierung $M_{Ni,relativ}$ der Unterlage normiert, da die Magnetisierung der Cluster durch die Unterlage bestimmt wird, an die sie koppeln. Dazu wird die ebenfalls durch XMCD-Messungen ermittelte Magnetisierung der vorliegenden Nickelschicht (s. Abschnitt 4.3.2, S. 80) mit den Werten einer optimal magnetisierten Nickelreferenzschicht verglichen.

Da die Anzahl der d-Löcher n_h bei den Clustern nicht von vornherein bekannt ist, werden die magnetischen Bahn- und Spinnmomente pro d-Loch angegeben. Dann erhält man für die magnetischen Momente in Einheiten von μ_B nach Abschnitt 2.5 auf Seite 38 folgende Zusammenhänge.

$$\frac{m_l}{n_h} = -\frac{1}{PM_{Ni,relativ}} \frac{4}{3} \frac{A+B}{C} \quad (4.1)$$

$$\frac{m_s}{n_h} = -\frac{1}{PM_{Ni,relativ}} 2 \frac{A-2B}{C} \quad (4.2)$$

Der unabhängigste Wert, den man extrahieren kann, ist das Verhältnis von Bahn- zu Spinnmomenten. Er sollte wie man aus Gleichungen (4.2) erkennen kann im allgemeinen unabhängig von der d-Lochanzahl n_h , vom Polarisationsgrad P der einfallenden Röntgenstrahlung sowie der Magnetisierung M_{Ni} der Unterlage sein. Für das Verhältnis ergibt sich:

$$\frac{m_l}{m_s} = \frac{2}{3} \frac{A+B}{A-2B} \quad (4.3)$$

Zur optischen Darstellung der XMCD-Spektren wird im Folgenden eine Normierungsmethode verwendet, bei der man auf die Fläche unter der L_2 -Kante normiert (s. Abbildung 4.2). Der Unterschied im Verhältnis des Bahn- zu Spinnmomentes lässt sich dann allein anhand der resultierenden Fläche unter der L_3 -Kante grob abschätzen. Nach Gleichung (4.4) steigt das Verhältnis mit dem Betrag von A, der Fläche unter der L_3 -Kante, deren Abhängigkeit ebenfalls in Abbildung 4.2 dargestellt wird, an. Für $m_l = 2/3 m_s$ ($B=0$) ist Gleichung (4.4) offensichtlich nicht definiert und für $m_l/m_s > 2/3$ wird die Fläche B sogar negativ [69].

$$\frac{|A|}{B} = \frac{9}{2} \frac{m_l}{(m_s - \frac{3}{2}m_l)} + 1 \quad (4.4)$$

In den Fehler der Ergebnisse geht letztendlich zum einen die Genauigkeit der Bestimmbarkeit der Flächen „A“, „B“ und „C“ ein. Außerdem enthalten die Summenregeln von sich aus einen Fehler von etwa 10 % (s. Abschnitt 2.5 auf Seite 38). Will man den absoluten Fehler angeben, z. B. für einen allgemeinen Vergleich, dann muss man die Fehler addieren. Solange man aber vergleichbare Systeme misst und diese vergleicht, also z. B. die Messung eines Kobaltmonomers mit der eines Kobaltdimers, dann kann man sich bei ähnlicher Auswertemethode im allgemeinen auf die statistischen Fehler bei der Mes-

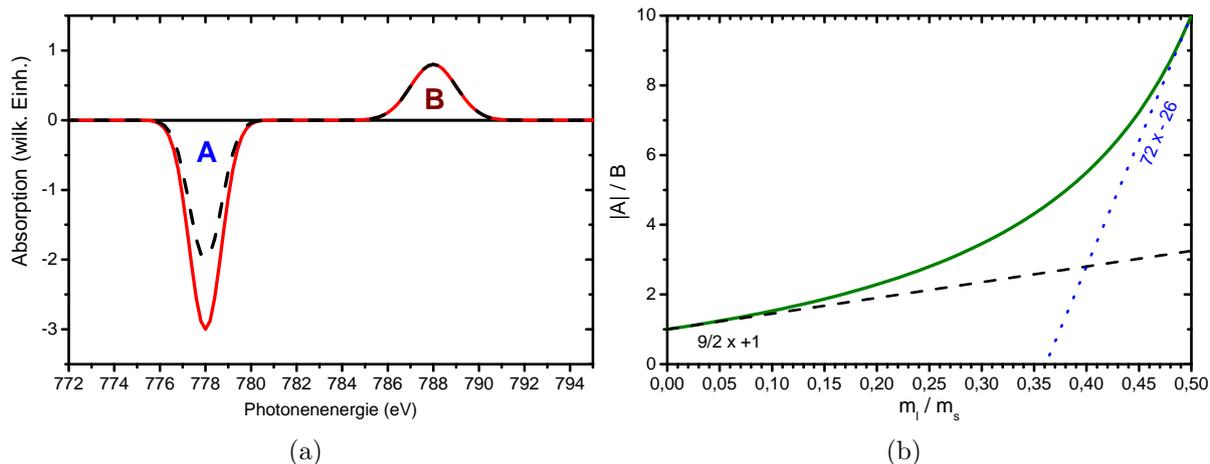


Abbildung 4.2: (a) Schema zweier unterschiedlicher auf die L_2 -Kante normierter Beispielspektren. (b) Flächenverhältnis von A zu B aus dem Bild links in Abhängigkeit des Bahn- zu Spinmomentes.

sung und bei der Auswertung beschränken. Diese Fehler betragen bei einer Annahme eines Fehlers von 10 % für jede der drei zu bestimmenden Flächen (A, B und C) für die Kobaltcluster anhand der Fehlerfortpflanzung etwa 16 % für m_l , 13 % für m_s und 8 % für m_l/m_s . Bei den Eisenclustern sind die Fehler aufgrund der Abhängigkeit der magnetischen Momente bzw. des Verhältnisses von den absoluten Flächen nach dem Bild rechts in Abbildung 4.2 bis auf den des Spinmomentes etwas größer (24 %, 12 % und 20 %). Dafür sind die absoluten Intensitäten der Eisenlinien aufgrund der größeren Lochanzahl in den d-Zuständen beim Eisen im Vergleich zum Kobalt ebenfalls größer als die Kobaltlinienintensitäten. Das sollte wiederum zu einem besseren Signal-zu-Rauschverhältnis bei den Eisenclustern führen und damit die Fehler verringern. Außerdem lassen sich die Fehler durch mehrmalige Präparation einzelner Clusterproben reduzieren. Insgesamt wurden alle Cluster bis auf den Kobaltmonomer mindestens zweimal präpariert. Die Erfahrung zeigt, dass trotz der hier ausgerechneten relativ großen Fehler die Übereinstimmung meist deutlich besser ist, als diese zuerst vermuten lassen. Für die Auswertung der XMCD-Daten sind die folgenden Energiebereiche definiert worden (s. Tabelle 4.1).

Es ist zu bedenken, dass sich beim Vergleich von Literaturwerten absolute Unterschiede unter Umständen im Fall von deponierten Clustern auf magnetischen Unterlagen auch durch unterschiedliche Präparationsmethoden der Unterlagen und deren magnetische Eigenschaften als auch durch ihre Oberflächenbeschaffenheit bemerkbar machen könnten. Weiterhin hat natürlich jede Messart bzw. jedes theoretische Modell seine individuellen Eigenheiten und ist dadurch mit unterschiedlichen Fehlern behaftet. Die Fehler bei

Cluster	Position der L3-Kante	Fläche A3 (Differenz)	Fläche A2 (Differenz)	Fläche C (Summe)
Kobalt	780,2 eV	778-790,8 eV	790,8-801 eV	778-801 eV
Eisen	710 eV	707-717 eV	717-730 eV	707-730 eV

Tabelle 4.1: Integrationsgrenzen für die Auswertung der Kobalt- und Eisen-Daten.

XMCD-Messungen wurden bereits in Abschnitt 2.5 auf Seite 38 besprochen. Bei den theoretischen Werten handelt es sich in dem Sinne weniger um Fehler als vielmehr um Abweichungen aufgrund von Näherungen bei der Beschreibung des Systems.

4.2 XAS: Co auf Cu(100) und Ni/Cu(100)

Zu Beginn der Arbeit wurden Messungen an Clustern auf der blanken Cu(100)-Oberfläche durchgeführt. Dies sollte zur Kontrolle möglicher Effekte durch die Hybridisierung von 3d-Zuständen der Clusteratome mit den 3d-Zuständen der Atome der Unterlage dienen. Beim Kupfer befinden sich 10 Elektronen in 3d-Zuständen und die 3d-Valenzschale ist damit gefüllt. Deshalb sollte hier die Hybridisierung zwischen elektronischen d-Zuständen im Cluster und im Substrat vermutlich geringer sein als z. B. bei einer Nickelunterlage (vgl. Ref. [130]). Für freie Atome bzw. Cluster weisen elektronische Anregungsspektren im allgemeinen eine charakteristische Multiplettstruktur auf, während die diskreten Energien der Valenzzustände im Kontinuumsspektrum des Festkörpers untergehen und deshalb keine einzelnen Anregungen mehr differenzierbar sind.

Da die elektronische Struktur der Valenzzustände bei größeren Atomverbänden allmählich zu der eines Festkörpers konvergieren muss und da der relative Anteil eines einzelnen Atoms mit steigender Anzahl der Atome im Gesamtsystem abnimmt, ist anschaulich klar, dass sich wie bereits in Kapitel 1 festgestellt besonders bei kleinen Systemen auch kleine Änderungen am System bemerkbar machen sollten. Insbesondere für Vergleiche mit der Theorie ist deshalb ein gut definiertes System nötig. Dies gilt z. B. für die Oberflächenmorphologie der Substrate, die in der Theorie als atomar glatt angenommen wird. Diese Annahme trifft auf die Oberflächen unserer ultradünnen magnetischen Schichten auf Kupfer sicher nicht ganz zu, könnte aber beim blanken Kupferkristall schon eine recht gute Näherung darstellen [72, 140]. Blonski et. al [21] haben einen ausführlichen Vergleich der Einflüsse unterschiedlicher Näherungen und Idealisierungen in theoretischen Berechnungen auf die magnetischen Momente und die Anisotropieenergien von Adatomen auf Oberflächen angestellt. Demnach ist der wichtigste Parameter in diesen Berechnungen gerade die Beschreibung der gesamten Geometrie des Systems².

Wir haben Co-Adatome auf Cu(100) deponiert. Dies ist für unser Experiment das einfachste denkbare System deponierter Clustern, welches nicht von der Präparation einer weiteren magnetischen Unterlage abhängt. Hier befinden sich die gelandeten Atome auf einer im Vergleich zu den Eisen- und Nickelfilmen besser definierten Oberfläche. Es sind auffällige Unterschiede zu Adatomen auf Nickel erkennbar (siehe Abbildung 4.3).

Aus den Spektren links in Abbildung 4.3 kann man sehen, dass die L_3 -Absorptionslinie des Monomers auf der blanken Kupferoberfläche sowohl einen schnelleren Anstieg vor

²Wobei allerdings nicht immer die realistischste Geometrie zu den besten Ergebnissen führen muss, da dadurch wiederum andere Näherungen inakzeptabel werden können.

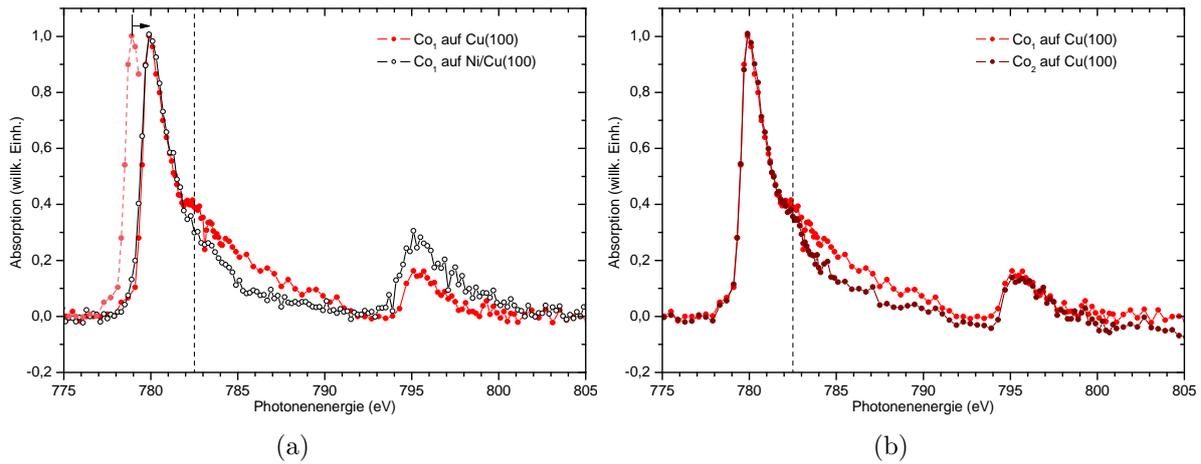


Abbildung 4.3: (a) Vergleich der Summenspektren eines Co-Adatoms auf Ni/Cu(100) und auf Cu(100). Auf der blanken Kupferoberfläche zeigt die L_3 -Absorptionslinie einen schnelleren Anstieg am Anfang als auch eine ausgeprägte Schulter am Ende. Zum Vergleich wurde das Absorptionsspektrum auf Kupfer um +1 eV (nach rechts) verschoben. (b) Co_1 im Vergleich mit Co_2 . Die vertikale gestrichelte Linie in beiden Darstellungen markiert die ungefähre Mittelposition der Schulter bei den Spektren auf Cu(100).

dem Maximum als beim Monomer auf Nickel³ als auch eine ausgeprägte Schulter hinter dem Maximum aufweist. Beim Adatom auf Nickel kann man eine eventuell vorhandene Schulter nicht so deutlich erkennen. Dafür ist die L_2 -Absorptionslinie im Fall von Co_1 auf Kupfer viel kleiner. Auf dem rechten Bild ist dieses Absorptionsspektrum zusammen mit dem von Co_2 auf Kupfer zu sehen. Beim Co_2 zeigt sich eine ähnliche Struktur wie beim Co_1 nur etwas weniger ausgeprägt. Bis auf den recht abrupten Ansatz bei etwa 782,5 eV ist die Struktur der Schulter recht diffus⁴. Das Maximum der L_3 -Absorptionslinie von Co_1 auf Kupfer war um etwa -1 eV zu kleineren Bindungsenergien gegenüber Co_1 auf Nickel verschoben und beim Vergleich wurde eine entsprechende Energieanpassung vorgenommen. Ohne eine Hybridisierung der 3d-Zustände werden die Elektronen in diesen Zuständen stärker lokalisiert sein und es findet kein Ladungsaustausch mit dem Substrat statt. Wie bereits festgestellt haben die 3d-Elektronen des Kobalts auf der Kupferoberfläche weniger Möglichkeiten zur Hybridisierung. Deshalb könnte die Verschiebung des Absorptionsmaximums an der L_3 -Absorptionslinie⁵ durch eine geänderte Abschirmung

³An den meisten Stellen sind die Abtastschrittweiten der Spektren gleich.

⁴Auch eine Messung mit einer reduzierten Austrittsblende zur Erhöhung der Auflösung brachte keine sichtbare Änderung mit sich.

⁵Genauer muss man den Beginn des Absorptionseinsatzes vergleichen, der aber ebenso verschoben ist.

des 2p-Lochzustandes hervorgerufen werden, ähnlich wie es in Messungen an freien anionischen Kobaltclustern gezeigt wird [82]. Eine Übersicht über die darin enthaltenen Spektren vom Kobaltmonomer bzw. Kobaltkation bis zum Kobaltfestkörper ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Hier erkennt man für den Monomer eine ausgesprägter Struktur von mehreren aufgespalteten Linien an der L_3 -Absorptionskante. Bereits beim Co_2 -Kation verschwindet diese Struktur zu Gunsten einer „Satellitenabsorptionslinie“ („A“) hinter der L_3 -Kante. Zu noch größeren Clustern geht diese in eine Schulterstruktur über und verschwindet schließlich beinahe ganz. Ähnlich auffällig ist die Entwicklung der L_2 -Kante. Diese ist vor allem bei den kleinen Clustern also im Prinzip bei weniger Hybridisierung im Vergleich zur L_3 -Absorptionslinie sehr klein [105]. Weiterhin verschiebt sich wie gesagt die L_3 -Kante allmählich zu höheren Energien bei größeren Clustern.

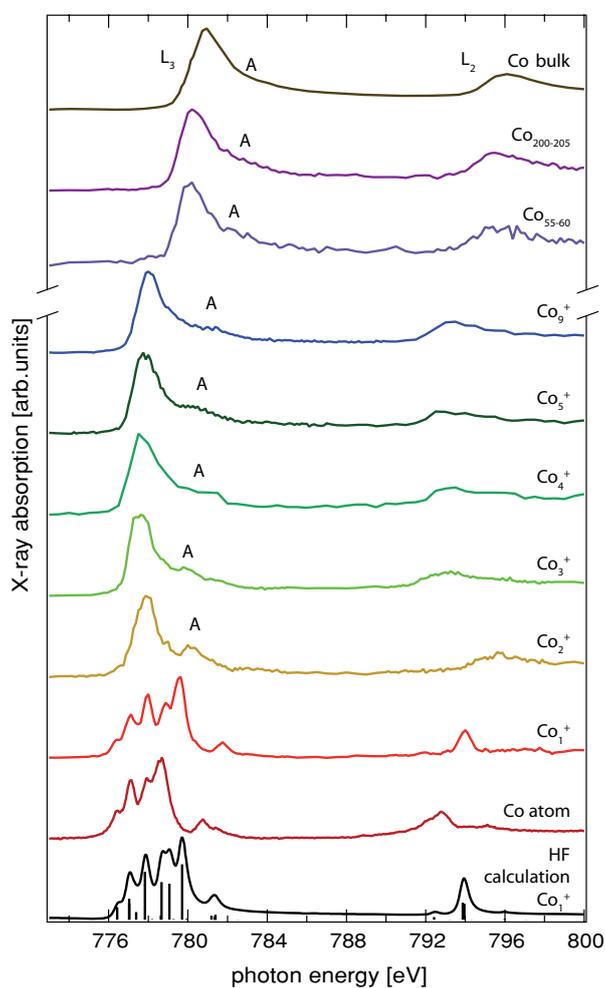


Abbildung 4.4: Absorptionsspektren von Kobaltkationen-Clustern verschiedener Größe aus Ref. [82]. Das Aussehen des Absorptionsspektrums ändert sich deutlich mit der Größe des Clusters.

Das sogenannte „Branching Ratio“ ist ein Maß für die Absorption an der L_3 -Kante (I_{L_3}) im Vergleich zur L_2 -Kante (I_{L_2}) im Summenspektrum. Es wird zum Teil als direktes Verhältnis angegeben [105] oder als prozentualer L_3 -Anteil im Summenspektrum [169], also auf eine der in den folgenden Gleichungen gezeigten Weisen.

$$BR_1 = \frac{I_{L_3}}{I_{L_2}} \quad ; \quad BR_2 = \frac{I_{L_3}}{I_{L_3} + I_{L_2}} \quad (4.5)$$

Das „Branching Ratio“ von Co_1 auf Nickel beträgt etwa 3,3 bzw. 0,767 und ist damit etwa mit den in Ref. [105] angegebenen Werten für freie kleine Kobaltcluster vergleichbar und liegt weit über demjenigen für einen Kobaltfestkörper von 2,3 (ebenfalls Ref. [105]). Wenn man diesen Wert für den Co_1 -Monomer auf Kupfer berechnet und die Absorption unter der L_3 -Kante bis kurz vor Ansatz der L_2 -Kante integriert, bekommt man natürlich offensichtlich ein sehr großes Verhältnis von 8,42 bzw. 0,89 heraus. Ähnliche Werte könnte man allerdings erhalten, wenn man in Abbildung 4.4 aus Ref. [82] die Flächen integriert und nicht nur die Absolutwerte der Maxima vergleicht.

Obwohl bei diesen Messungen im Wesentlichen nur qualitative Aussagen gemacht werden können, könnten diese jedoch darauf hindeuten, dass die Kobaltatome auf der Nickeloberfläche nicht ganz unbeeinflusst sind. Die Beobachtungen passen zu der erwarteten schwachen Wechselwirkung von Kobaltclustern auf Kupfer.

4.3 XMCD: Ferromagnetische Unterlagen

4.3.1 Ultradünne Eisenschichten auf Cu(100)

Eisen weist unter verschiedenen Gegebenheiten sehr unterschiedliche magnetische Strukturen auf. Diese hängen sehr empfindlich ab von der Kristallstruktur (dem Abstand der nächsten Nachbarn) und der Temperatur [113]. Auch die magnetischen Strukturen unserer Eisenfilme auf Cu(100) sind sehr komplex. So sind diese z. B. nur in einem sehr schmalen Dickenbereich senkrecht zur Oberfläche magnetisiert. Die Dicke unserer senkrecht magnetisierten Filme kann durch Vergleich mit Messungen der Kerr-Elliptizität bei 180-200 K, die den schichtdickenabhängigen Verlauf der relativen Magnetisierung beschreiben, auf etwa 3-4 Monolagen abgeschätzt werden [101]. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wird sich der Bereich der homogenen senkrechten Magnetisierung bei niedrigeren Temperaturen wie in unserem Fall (s. Abschnitt 3.1.2, S. 52) vermutlich etwas zu größeren Dicken hin erweitern [113].

Eine Normierung der magnetischen Momente der Cluster sollte bei den Eisenfilmen nicht sinnvoll sein, da die Spinpolarisation der obersten Lage über einen noch etwas weiteren Bereich hinaus (2-7 Monolagen) nahezu konstant bleibt [101], obwohl keine homogene Magnetisierung mehr vorhanden ist. Der Grund dafür ist die veränderte magnetische Struktur der untersten Eisenschichten bei größeren Schichtdicken, die anschließend an die homogen magnetisierte Phase zu nicht kollinearen Spinstrukturen führt. Es wurde dabei gezeigt, dass die magnetischen Momente der beiden obersten Lagen stets komplett senkrecht zur Oberfläche magnetisiert sind, während für die magnetische Struktur der untersten Lagen im Wesentlichen die Form einer Spindichtewelle angenommen wurde [9, 8]. Kürzlich konnten Meyerheim et al. die lagenaufgelöste Spinstruktur von ultradünnen fcc Eisenfilmen auf Cu(100) bei tiefen Temperaturen mit Hilfe von resonanter magnetischer Röntgenstreuung („soft-x-ray resonant magnetic scattering“ bzw. kurz „XRMS“) untersuchen [123]. Eisenschichten mit einer Dicke von 6 und 8 Monolagen zeigten danach ein sehr ähnliches Magnetisierungsprofil als auch eine sehr ähnliche mittlere Magnetisierung (s. Abbildung 4.5). Die Spinpolarisationen der drei obersten Lagen sind dabei jeweils gleich ($\uparrow\uparrow\downarrow$) und die tieferen Schichten bilden Paare aus antiferromagnetisch orientierten Spins, während die unterste Monolage direkt auf dem Substrat eine relativ geringe und zur Senkrechten verkippte Magnetisierung aufweist. Weiterhin besitzt die oberste Lage die stärkste Magnetisierung. Die ebenfalls in Abbildung 4.5 wiedergegebenen DFT-Rechnungen aus Ref. [123] zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Dennoch hängen hier die Ergebnisse von der Wahl der Startkonfiguration

der magnetischen Struktur ab. Dies führt zu zahlreichen quasi-stabilen magnetischen Zuständen für fcc-Eisen, die alle qualitativ ähnliche Spinstrukturen ergeben, deren relative Magnetisierung zwischen den einzelnen Spin-Gruppierungen (in Abbildung 4.5 durch gestrichelte Umrandungen markiert) jedoch stark variiert.

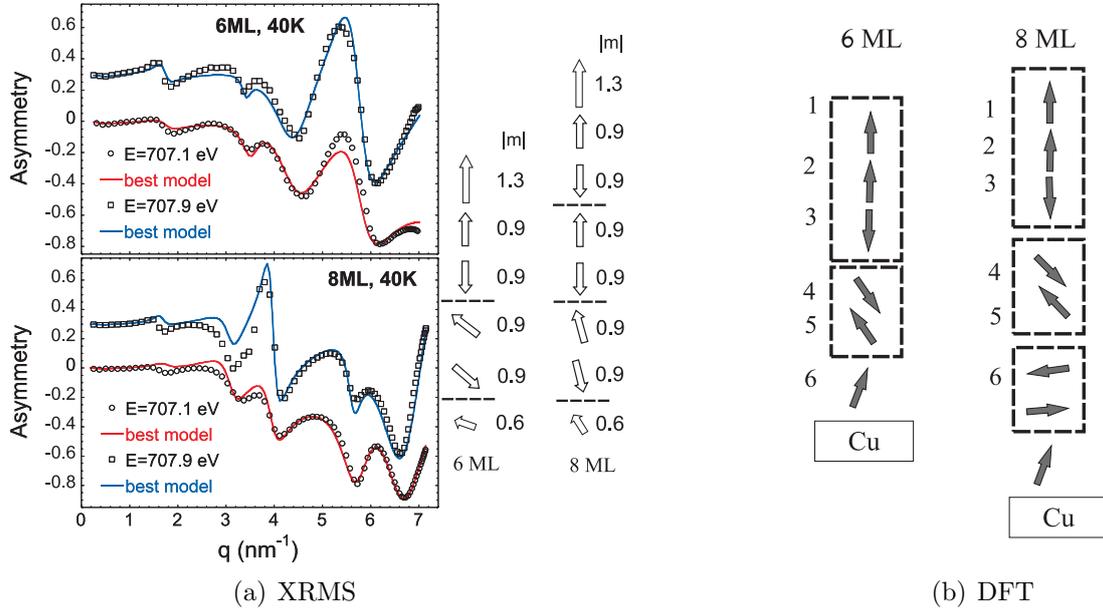


Abbildung 4.5: Lagenaufgelöste Spinstrukturen ultradünner fcc-Fe-Filme auf Cu(100) mit einer Schichtdicke von 6 bzw. 8 Monolagen nach (a) Röntgenstreuxperimenten und (b) DFT-Rechnungen aus Ref. [123]. $|m| = 1$ entspricht dabei einem Spinmoment von $m_s = 2, 1\mu_B$.

Auch neuere DFT-Berechnungen zu 6, 7 und 8 Monolagen Eisen auf Cu(100) zeigen analoge Ergebnisse, wobei bei sich bei 7 Monolagen Eisen ebenfalls ein antiparalleles Spinpaar in den untersten zwei Lagen ausbildet [143].

Die Eisenunterlagen wurden lediglich für die Cluster „Co₂“ und „Co₂Pt₂“ präpariert. Die magnetischen Momente der Eisenfilme pro 3d-Lochzustand sind in Tabelle 4.2 zusammen mit einigen Literaturwerten angegeben, während Abbildung 4.6 sowohl das Summen- als auch das Differenzspektrum eines ultradünnen Fe-Films auf Cu(100) zeigt. In Ref. [49] wurde nicht die verwendete Anzahl der 3d-Löcher angegeben. Deshalb wurde dieselbe Lochzahl wie in Ref. [126] angenommen, nämlich 3,4. Die Werte sind bezüglich des magnetischen Spinmomentes recht unterschiedlich, was aber an der wie bereits erläuterten sehr „labilen“ magnetischen Struktur der Eisenfilme liegen könnte. Im allgemeinen fügen sich unsere Ergebnisse recht gut in den Wertebereich der Literaturwerte ein.

System	Substrat	Messart	m_l (μ_B/n_h)	m_s (μ_B/n_h)	m_l/m_s
$\approx 3\text{-}4$ ML Fe (*)	Cu(100)	XMCD	0,07	0,72	0,10
3,4 ML Fe [49]	Cu(100)	XMCD	0,07	0,98	0,07
3 ML Fe [126]	Cu(100)	XMCD	0,07	0,67	0,10

Tabelle 4.2: Die in dieser Arbeit gemessenen magnetischen Momente der ultradünnen Fe-Filme auf Cu(100) (*) zusammen mit weiteren Literaturwerten für ein solches System.

Für deponierte Kobaltcluster eignen sich die ultradünnen Eisenschichten auf Cu(100)

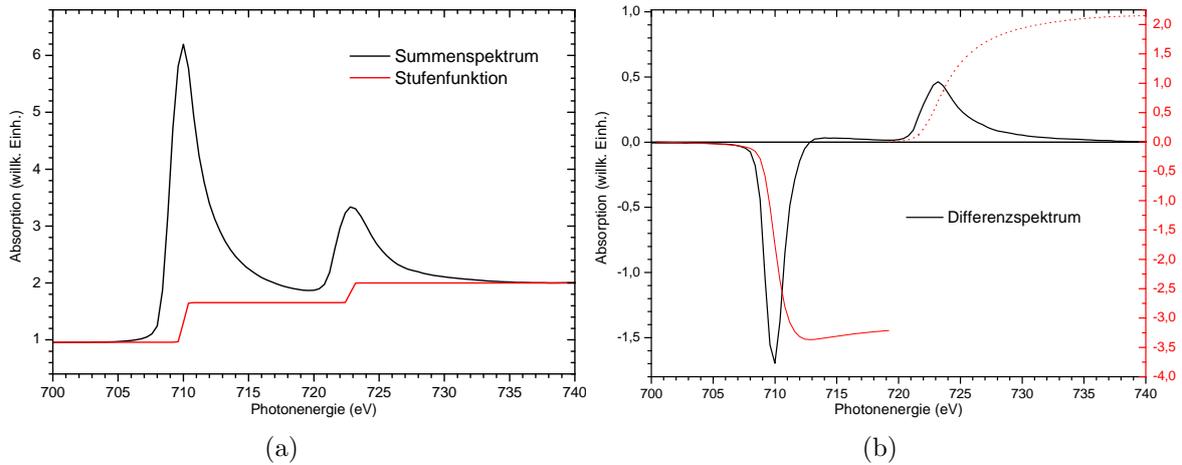


Abbildung 4.6: (a) Summenspektrum eines Fe-Films auf Cu(100); (b) Differenzspektrum eines Fe-Films auf Cu(100)

im Prinzip nicht so gut wie die im Folgenden beschriebenen ultradünnen Nickelschichten auf Cu(100). Dies liegt daran, dass sich die Absorptionskanten von Eisen bezüglich der Höhe der Anregungsenergie vor den Absorptionskanten von Kobalt befinden. Deshalb treten im Messbereich ausgeprägte EXAFS-Oszillationen auf (s. Abbildung 4.7 und Abschnitt 2.5 auf Seite 38). Außerdem ist eine größere Oberflächenrauigkeit als beim Nickel bei den geringen Bedeckungen wahrscheinlich.

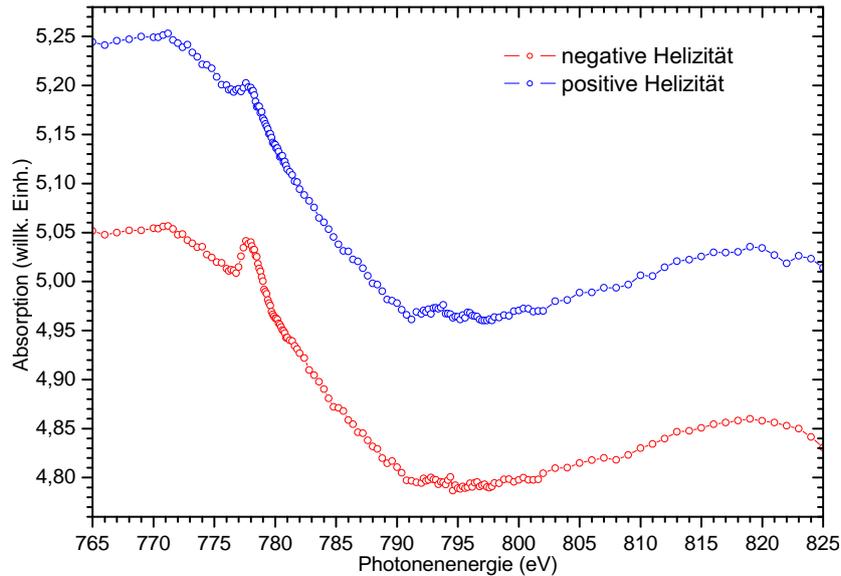


Abbildung 4.7: Messung von Co_2Pt_2 -Clustern auf einer Eisenunterlage im Bereich der Kobaltabsorptionskanten.

4.3.2 Ultradünne Nickelschichten auf Cu(100)

Ultradünne Nickelschichten auf Cu(100) zeigen im Bereich der Kobaltabsorptionslinien keine Oszillationen sondern einen glatten Verlauf (s. Abbildung 4.8). Auch hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften ist Nickel einfacher zu handhaben als Eisen. Auf Kupfer besitzt es einen recht großen Dickenbereich von etwa 7 bis 40 Monolagen mit senkrechter magnetischer Anisotropie [133] (s. Abschnitt 2.4.1, S. 32). Das bedeutet, dass die Filme senkrecht zur Oberfläche remanent magnetisiert werden können [26, 134, 145]⁶.

Wir präparieren unsere Nickelschichten (s. auch [128]) ebenfalls im Dickenbereich der senkrechten magnetischen Anisotropie, da man dann bei ebenfalls senkrechtem Einfall der Röntgenstrahlung den stärksten Dichroismuseffekt erreichen kann (s. Abschnitt 2.5, S. 38). Die auf der magnetischen Schicht deponierten Cluster wechselwirken über die Austauschkopplung direkt mit dieser. Eine ferromagnetische Kopplung der Cluster an die Unterlage wird im Experiment beobachtet und auch in der Theorie für einzelne Eisen-, Kobalt- und Nickel-Adatome auf Ni(001)-Unterlagen [130] bestätigt.

Da die Nickelfilme im Gegensatz zu den Eisenfilmen in Domänen zerfallen (s. 2.4.1, S. 32), wird die Spinpolarisation an der Oberfläche proportional zur effektiven mittleren Magnetisierung der Nickelfilme sein. Deshalb wird zu jeder Clusterpräparation ebenfalls

⁶Dies gilt sogar bei Raumtemperatur.

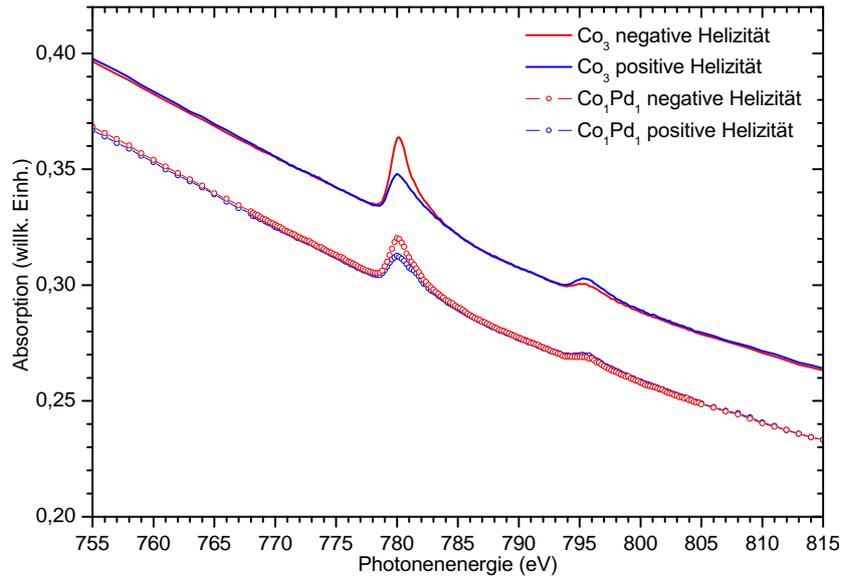


Abbildung 4.8: Messungen von Co_3 - und Co_1Pd_1 -Clustern auf einer Nickelunterlage im Bereich der Kobaltabsorptionskanten. Man erkennt deutlich das geringere Messsignal bei den Legierungsclustern aufgrund des geringeren Kobaltanteils pro Cluster und der damit bei gleicher Clusterdichte geringeren Kobaltmenge im Synchrotronstrahl.

die dazugehörige Unterlage mittels XMCD vermessen um die magnetischen Momente auf die Magnetisierung der Unterlage zu normieren.

Wir haben als Substrat für die magnetischen Nickelschichten ausschließlich $\text{Cu}(100)$ -Kristalle verwendet. Im Vergleich zu $\text{Cu}(111)$ sind hier die Curie-Temperaturen zwar kleiner, jedoch tritt bei letzterem eine Tendenz zu Inselwachstum und unterschiedlichen Kristallphasen auf, das einer wohldefinierten Unterlage für die Cluster im Wege stehen könnte [88]. Darüber hinaus ist die Magnetisierung der Filme auf $\text{Cu}(111)$ geringer als bei denen auf $\text{Cu}(100)$.

Ebenso wie in der magnetischen Struktur manifestieren sich die Eigenheiten der elektronischen Struktur auch in den elektronischen Anregungen. Diesbezüglich zeigen die Nickelschichten eine recht komplexes Erscheinungsbild in Form von zusätzlichen Strukturen in den Absorptions- (Abbildung 4.9) bzw. XMCD-Spektren (Abbildung 4.10). Die Ursachen für die unterschiedlichen Eigenheiten der Spektren sind teilweise umstritten und die Erklärungen beinhalten Sprünge in der elektronischen Zustandsdichte, Hybridisierung von austauschufgespalteten d-Zuständen mit unbesetzten s-/p-Zuständen oberhalb des d-Bandes [35], Shake-up-/Shake-off-Effekte vergleichbar mit spin-polarisierten, Loch-Loch-korrelierten Satelliten in der Photoemission [36] und Beiträge von d^8 -

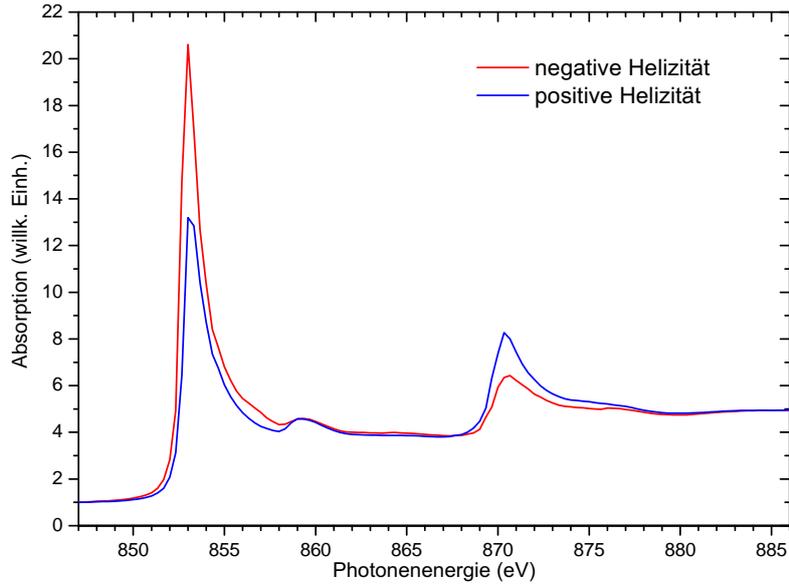


Abbildung 4.9: Beispiel für ein Absorptionsspektrum eines ultradünnen Ni-Films auf Cu(100).

als auch d^9 -Konfigurationen des Grundzustandes [26]. Dabei sind die Übergänge zwischen den einzelnen Ursachen teilweise fließend, was eben eine genaue Kategorisierung der Effekte erschwert bzw. auch Probleme bei der Auswertung von Absorptionsspektren verursachen könnte. Dennoch kommt es bei unseren Messungen im Wesentlichen auf Vergleiche zwischen den einzelnen Nickelschichten an, die trotz allem bei gleichartiger Auswertung der XMCD-Spektren gut möglich sein sollten.

Zur Bildung des XMCD-Asymmetriespektrums müssen die mit unterschiedlicher Helizität aufgenommenen Absorptionsspektren vor der L_3 - und hinter der L_2 -Absorptionskante in etwa zur Deckung gebracht werden (s. Abbildung 4.9). Die Intensität der Spektren wurde deshalb hinter der L_2 -Kante jeweils bei der gleichen Energie (x-Wert) auf 1 normiert. Weitere Korrekturen waren nicht mehr nötig. Das Maximum der L_3 -Kante wurde im Hinblick auf den Literaturwert für die Bindungsenergie der $2p_{3/2}$ -Zustände willkürlich auf 853 eV festgelegt. Die wichtigen Parameter für die Auswertung zu den Ni-Filmen samt Integrationsgrenzen sind in Tab. 4.3 festgehalten.

Position L_3 -Kante	Position für Normierung	Fläche A3 (Differenz)	Fläche A2 (Differenz)	Fläche C (Summe)
853 eV	886 eV	(847,5-863,5) eV	(863,5-883,5) eV	(847,5-883,5) eV

Tabelle 4.3: Einige Parameter für die XMCD-Auswertung der Ni-Daten.

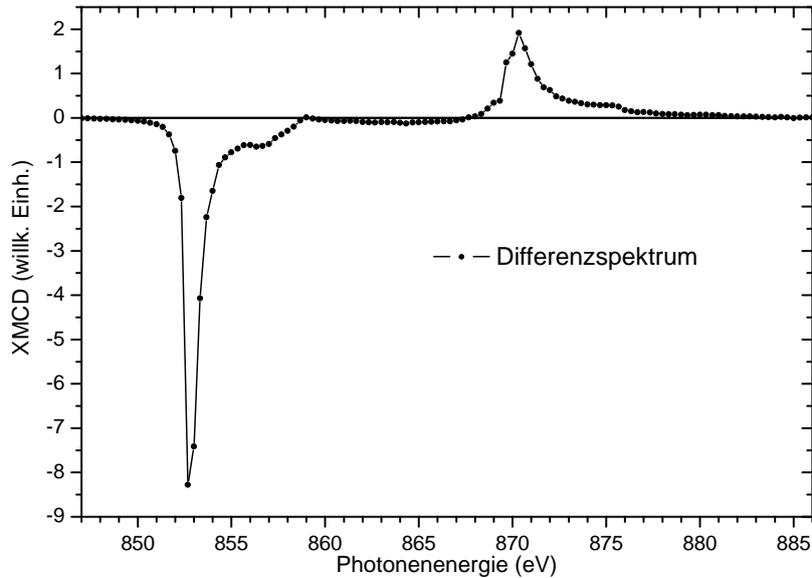


Abbildung 4.10: Beispiel für ein XMCD-Spektrum eines ultradünnen Ni-Films auf Cu(100).

Weiter ist in Abbildung 4.10 das zu Abbildung 4.9 gehörige XMCD-Spektrum und in Abbildung 4.11 das Summenspektrum samt Stufenfunktion dargestellt. Beim Summenspektrum lässt sich ein relativ großer Energiebereich erkennen, in dem sich die Absorption beinahe nicht ändert also das Spektrum nahezu horizontal verläuft. Dies liegt an der zumindest im Vergleich zum Eisen recht ausgeprägten Spin-Bahn-Aufspaltung der $2p_{1/2}$ - und $2p_{3/2}$ -Zustände, wodurch eine wohldefinierte energetische Trennung der dazugehörigen Absorptionslinien auch im Summenspektrum vorhanden ist. Für die Stufenfunktion wurde deshalb nicht ein Verhältnis der Stufenhöhen von 2:1 gewählt, sondern die Höhe der ersten Stufe wurde mit dem lokalen Minimum im mittleren Energiebereich gleichgesetzt, so dass das Summenspektrum dennoch an keiner Stelle die Nulllinie unterschreitet (s. Abbildung 4.11).

Recht detaillierte Absorptionsmessungen an Ni auf Co/Cu(001) wurden von Dehsi et al. durchgeführt [45, 46]. Die Spektren zeigen mehrere „Unterstrukturen“ auf, die auch in den Messungen unserer Nickelschichten wiederzufinden sind. In Tabelle 4.4 sind die gemessenen magnetischen Momente der Nickelschichten aufgeführt. Die 3-fache Standardabweichung (3σ) in den Spinmomenten beträgt etwa 17% des Mittelwertes von $0,65 \mu_B$. Bei den orbitalen Momenten, die im Mittel $0,13 \mu_B$ betragen, ist die Abweichung größer, also etwa 30%. Entsprechend verhalten sich das Verhältnis der Momente m_l/m_s (34%) und das Gesamtmoment $m_l + m_s$ (16%). Weiterhin liegt das „Branching Ratio“ laut Gl. 4.5 bei allen Nickel-Präparationen im Bereich von 0,74 bis 0,75 und passt

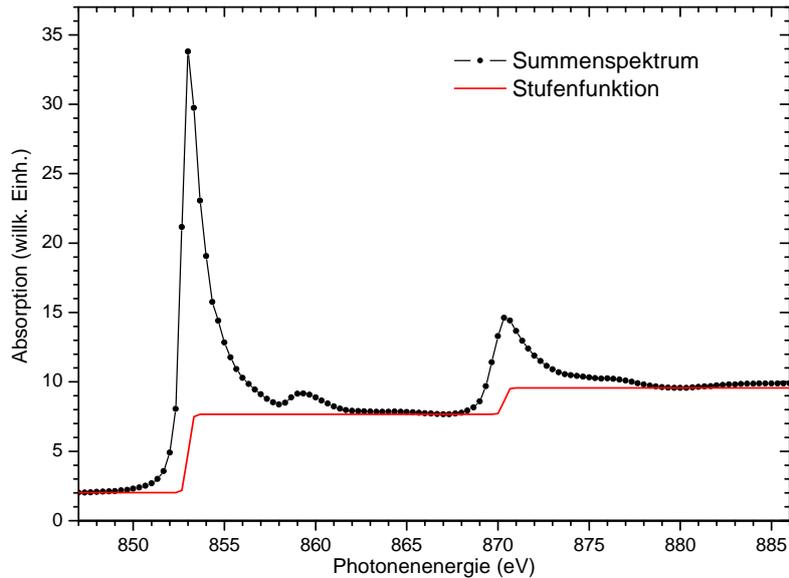


Abbildung 4.11: Beispiel für ein Summenspektrum eines ultradünnen Ni-Films auf Cu(100) mit Stufenfunktion.

damit gut zum Wert von etwa 0,74 aus Ref. [47].

Zur Einordnung der Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 einige Literaturwerte für die magnetischen Bahn- und Spinnomente von Nickel aufgeführt. In der ersten Spalte ist die Information über die Art des Systems zu finden, an dem die Messungen bzw. die theoretischen Berechnungen durchgeführt wurden. Da vor allem die Anisotropien und damit auch besonders die orbitalen Momente dünner magnetischer Schichten bekanntlich stark von der Art der Präparationsmethode abhängen können (s. z. B. Ref. [94] und [157] sowie die darin enthaltenen Zitate), ist diese in der zweiten Spalte vermerkt. In diesem Fall sind alle Filme mit der recht üblichen Methode der thermischen Verdampfungsdeposition hergestellt worden⁷. Obwohl sich die elektronische Struktur der Ni-Filme ab einer Dicke von 2 Monolagen nicht mehr wesentlich ändern sollte, sind die absoluten Werte von 10 Monolagen Ni auf Cu(001) im Vergleich zu den anderen Literaturwerten recht klein [47]. Zwar werden die orbitalen Momente (und die Spin-Bahn-Wechselwirkung) mit abnehmender Filmdicke größer, jedoch verringert sich die Spinpolarisation aufgrund der Verringerung des d^8 -Anteils im Grundzustand, der eine hohe Spinpolarisation trägt. Ergebnisse aus XMCD-Messungen an 20 ML Ni/Cu(001) [26] wurden mit Ergebnisse aus Neutronenstreuexperimenten [78] am gleichen System verglichen. Bei letzteren zeigte sich ein entgegen der Probenmagnetisierung gerichteter „diffuser“ Magnetismus, der

⁷Wie bei den von uns präparierten Filmen (s. Abschnitt 3.1 auf Seite 50) werden diese dann im Allgemeinen getempert, um eine glattere Oberfläche zu erzielen.

Präparation Nr.	m_l (μ_B/n_h)	m_s (μ_B/n_h)	m_l/m_s	m_{gesamt} (μ_B/n_h)
1	0,14	0,63	0,22	0,77
2	0,16	0,66	0,25	0,82
3	0,11	0,62	0,18	0,73
4	0,11	0,60	0,18	0,71
5	0,14	0,71	0,19	0,85
6	0,14	0,62	0,23	0,76
7	0,13	0,65	0,20	0,78
8	0,14	0,67	0,20	0,80
9	0,13	0,69	0,19	0,82
10	0,12	0,63	0,20	0,75
11	0,13	0,68	0,19	0,81
12	0,14	0,65	0,22	0,79
13	0,11	0,67	0,16	0,77
14	0,12	0,69	0,17	0,80
15	0,11	0,59	0,18	0,70
16	0,13	0,65	0,20	0,79
17	0,13	0,69	0,19	0,82
18	0,13	0,70	0,19	0,83
19	0,14	0,66	0,21	0,80
20	0,12	0,70	0,17	0,82
21	0,12	0,63	0,19	0,75
22	0,14	0,57	0,24	0,71
Minimum	0,11	0,57	0,16	0,70
Mittelwert	0,13	0,65	0,20	0,78
Maximum	0,16	0,71	0,25	0,85

Tabelle 4.4: Magnetische Momente der ultradünnen Ni-Filme auf Cu(100).

vermutlich von 4s-Elektronen herrührt. Weiterhin können Bandstrukturechnungen diese Aussage stärken [60] .

Auch in unseren Spektren kann dieser „diffuse“ Magnetismus im XMCD-Spektrum als ein annähernd parallel zur x-Achse verlaufendes XMCD-Signal mit negativem Vorzeichen zwischen der L_3 - und der L_2 -Absorptionskante festgestellt werden (s. Abbildung 4.10). In Ref. [26] wurde dies deshalb bei der Auswertung berücksichtigt. Der Einfluss auf m_l ist dabei recht groß, wobei er bei der Bestimmung von m_s vernachlässigbar ist. Für $\langle L_z \rangle$ ergibt sich bei Vernachlässigung ein Anstieg auf $\langle L_z \rangle = 0,11$ [26], der im Vergleich zum in Tab. 4.5 angegebenen Wert von 0,14 zu einem m_l/m_s -Verhältnis von 0,19 führen würde. Ersterer liegt weitaus näher an aber immer noch leicht über dem Wert

System	Herstellungsmethode	Messart, Theorie	m_l (μ_B/n_h)	m_s (μ_B/n_h)	m_l/m_s
Ni FK [152]	-	Theorie	0,07	0,69	0,10
Ni-Film					
Ni(111)/W(110) [18]	Verd. (e. W.)	XMCD	0,062	0,486	0,127
10 ML Ni/Cu(001) [47]	Verdampfer	XMCD	0,05	0,40	0,125
20 ML Ni/Cu(001) [26]	Verdampfer	XMCD	0,08	0,58	0,138
20 ML Ni/Cu(001) [78]	Verdampfer	NStr.	0,06	0,66	0,091

Tabelle 4.5: Literaturwerte der magnetischen Momente von Nickel in unterschiedlichen Systemen. Abkürzungen: FK = Festkörper; Verd. (e. W.) = Verdampfer (epitaktisches Wachstum), NStr. = Neutronenstreuung.

aus den Neutronenstreuexperimenten [78].

Obwohl demnach unser m_l/m_s -Wert sehr gut zu den Ergebnissen aus Ref. [26] passt, sind die absoluten Werte doch etwas größer (etwa 10-15%). Dies kann dadurch erklärt werden, dass zur Berechnung der magnetischen Momente in Ref. [26] eine Stufenfunktion mit einem Intensitätsverhältnis von L_3 - zu L_2 -Absorptionskante von 2:1 gewählt wurde. Die Stufenfunktion liegt dadurch auch im Energiebereich zwischen den beiden Absorptionskanten deutlich unterhalb des Summenspektrums, was nach Subtraktion derselben eine etwas größerer Fläche und damit etwas kleinere Momente ergibt.

Natürlich sollte man nicht vergessen, dass auch die Wahl der Integrationsgrenzen einen Einfluss auf das Ergebnis haben kann. Sofern man die linke Grenze der L_3 -Kante sowie die rechte Grenze der L_2 -Kante als gegeben betrachtet solange das XMCD-Signal vor bzw. hinter der Grenze mit Null gleichzusetzen ist, bleibt die Wahl der Grenze zwischen den beiden Kanten, die üblicherweise für beide Kanten zusammen verwendet wird. Solange das XMCD-Signal zwischen den Absorptionskanten auf Null absinkt, ist die Wahl unproblematisch. Im Fall der Nickelschichten macht jedoch der „diffuse“ Magnetismus Probleme, der im Prinzip vorher aus dem XMCD-Spektrum eliminiert werden müsste [26], was aber wiederum eine fehlerbehaftete Korrektur mit sich bringen kann. Wenn man logischerweise den Bereich unmittelbar vor Anstieg der L_2 -Kante noch zur L_3 -Kante zählt, wird in unserem Fall aufgrund des negativen Bereiches zwischen den Kanten bei einer Verschiebung dieser Grenze nach rechts m_s steigen aber m_l konstant bleiben (s. Gleichungen 2.17 und 2.18), also das Verhältnis m_l/m_s sinken. Eine geeignete Wahl der Integrationsgrenzen erweist sich hier offensichtlich als schwieriger als das bei der Auswertung der Kobalt- und Eisencluster der Fall ist.

Es bleibt festzuhalten, dass die Ergebnisse für die magnetischen Momente der Nickelfilme aus Tab. 4.4 im Allgemeinen recht gut mit den Literaturwerten übereinstimmen.

Dennoch schwankt z. B. das Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten für verschiedene Präparationen stärker als das für die Werte von Präparationen mehrerer Cluster der gleichen Sorte der Fall ist, was aber im Wesentlichen an den nicht identischen Präparationsbedingungen liegen könnte und auf die Cluster keinen weiteren Einfluß hat. Zudem ist nicht klar, warum das Verhältnis der Stufenhöhen in den Absorptionsspektren, die zu verschiedenen Zeiten für Nickel gemessen wurden, so stark variiert. Es wurden Verhältnisse von etwa 1,9:1 bis fast 3:1 beobachtet. Das theoretische Verhältnis liegt bei 2:1 und das experimentell ermittelte bei etwa 2,55:1 [36, 35], wobei offensichtlich auch in der übrigen Literatur deutliche Abweichungen auftreten, wenn man die gezeigten Spektren in den Veröffentlichungen analysiert. Der Grund für unsere Abweichungen könnte teilweise in der unterschiedlichen Steigung im Absorptionsverlauf vor der Kupfer-L₃-Kante begründet sein (s. Abb. 4.12).

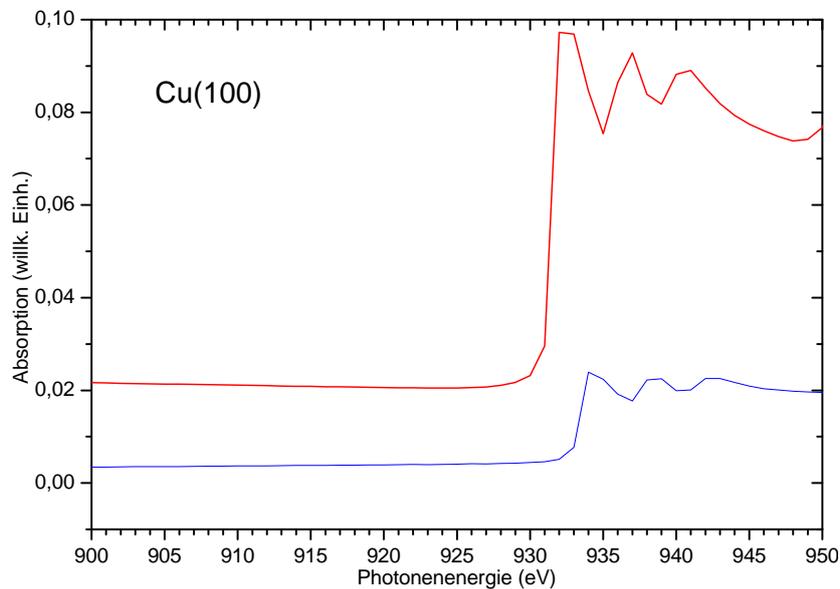


Abbildung 4.12: Absorption im Bereich direkt vor der Kupfer-L₃-Kante bei der Messung am reinen Cu-Kristall ohne deponierten Nickelfilm. Die verschiedenfarbigen Spektren sind zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommen worden und zeigen eine unterschiedliche Steigung im Anfangsbereich.

Die absoluten „atomaren“ Momente lassen sich nur unter Kenntnis der genauen Anzahl der 3d-Löcher pro Atom in den Nickelfilmen ermitteln. Diese wird meist mit 1,45 angegeben (s. z. B. Ref. [154]), manchmal wird jedoch auch eine Lochanzahl von 1,0 verwendet [136]. Eine Verringerung der Lochanzahl kann bei Nickel auf einem Kupfersubstrat durch einen Ladungstransport vom Kupfer zum Nickel hervorgerufen werden [183]. Mit einem Wert von 1,45 d-Löchern pro Atom ergibt sich ein mittlerer Wert für m_s von $0,94 \mu_B$.

4.4 XMCD: Co-Cluster auf Ni/Cu(100)

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der XMCD-Messungen an Kobaltclustern auf Ni/Cu(100) gezeigt werden. Kobalt besitzt bei Raumtemperatur als Festkörper das größte und im atomaren Zustand ebenso wie Nickel das für eine d-Schale größtmögliche orbitale Moment (s. Tabelle 2.1 auf Seite 17). Es sollte sich damit prinzipiell zur Untersuchung von magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Geometrie bzw. Größe des Systems, auf die das orbitale Moment sensitiv ist, eignen.

In einer Veröffentlichung von Gambardella et al. [70] wurden die magnetischen Eigenschaften für kleine Kobaltcluster (1-8 Atome) auf Pt(111) gezeigt. Für ein einzelnes Kobaltatom wurde z. B. eine sehr große Anisotropieenergie von 9,3 meV (s. Abschnitt 2.2, S. 18) zusammen mit einem ebenfalls sehr großen magnetischen Bahnmoment angegeben. Deshalb sollte mit unserem Experiment eine möglicherweise vorhandene Größenabhängigkeit der magnetischen Momente in Messungen an reinen, massenselektierten Kobaltclustern auf Nickel genauer untersucht werden. Die bereits erfolgte Messung von Co_1 auf Nickel [73] wurde zu Vergleichszwecken wiederholt. Das Ergebnis stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit den alten Ergebnissen überein. Allerdings wurde in diesem Fall nicht die Magnetisierung der Nickelunterlage zur Kontrolle gemessen. Die Ergebnisse der Co-Cluster vom Monomer bis zu Trimer sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Es werden die magnetischen Bahnmomente und die magnetischen Spinmomente pro 3d-Lochzustand sowie die Verhältnisse dieser aufgelistet. Abbildung 4.13 zeigt die dazugehörigen auf die Fläche unter der L_2 -Kante normierten XMCD-Spektren der Co-Cluster.

Es treten deutlich unterschiedliche magnetische Momente in Abhängigkeit der Atomanzahl im Cluster auf. Dies wird insbesondere ersichtlich am Verhältnis der Bahn- zu Spinmomente. Es lässt sich feststellen, dass der Kobalttrimer mit Abstand das größte m_l/m_s -Verhältnis von allen bisher gemessenen reinen Kobaltclustern besitzt (s. Tabelle 4.6). Ausgehend vom Kobaltmonomer sinkt das Verhältnis beim Kobaltdimer zuerst um etwa 33 % und steigt dann um etwa 85 % vom Dimer zum Trimer an. Das absolute Spinmoment bleibt dabei gleich bzw. wird etwas größer.

Bekanntlich sind die absoluten Momente im Experiment schwieriger zugänglich, da nur die Verhältnisse von der Magnetisierung der Unterlage (zumindest innerhalb gewisser Grenzen) und von der Auswertung des Summenspektrums unabhängig sind (s. Unterkapitel 4.1, S. 67). Weiterhin bedürfen sie zur Angabe der auf ein Atom bezogenen Werte der Kenntnis über die Anzahl der 3d-Löcher in den untersuchten Atomen. Dieser Wert

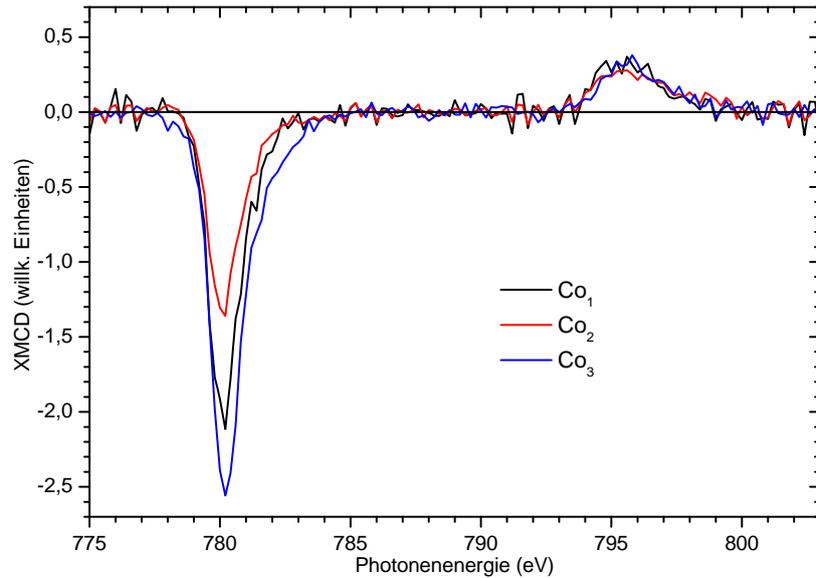


Abbildung 4.13: XMCD-Spektren von Co-Monomer, Co-Dimer und Co-Trimer auf Ni/Cu(100).

kann experimentell nicht bestimmt werden. Da die Literaturwerte aber ebenfalls fast ausschließlich auch pro d-Loch angegeben werden, stellt die nicht bekannte d-Lochanzahl beim Vergleich erstmal keine Probleme dar. Unmittelbarer ist der Einfluss einer zweiten a priori unbekanntem Größe lediglich im Bezug auf das magnetische Spinmoment, nämlich der bereits erwähnte magnetische Dipolterm aus den Abschnitten 2.1.2, 2.4.2, 2.5.4 sowie 2.5.5 auf den Seiten 15, 34, 47 und 48. Dieser wird zusammen mit dem magnetischen Spinmoment gemessen (s. Abschnitt 2.5.4, S. 47)⁸ und kann je nach System m_s vergrößern oder auch verkleinern [190]. Dessen mögliche Auswirkungen werden im Anschluss an einen Vergleich mit anderen Literaturwerten diskutiert, um die Vergleichbarkeit zu verbessern.

Eine Übersicht über die magnetischen Momente pro 3d-Lochzustand (soweit als solche in der Literatur angegeben) von Kobaltatomen in verschiedenen Systemen ist in Tabelle 4.7 gezeigt. Es sind dazu einzelne Atome auf Substraten, Cluster im Nanometerbereich, dünne Filme und Festkörper berücksichtigt. Im Fall der deponierten Cluster ist zu bedenken, dass sich insbesondere hier unterschiedliche Substrate direkt in den magnetischen Eigenschaften manifestieren oder Oberflächenmorphologien bzw. -topologien basierend auf der spezifischen Präparationsmethode einen Einfluß auf diese haben kön-

⁸Eine experimentelle Bestimmung von T_z ist recht aufwändig und kann unter Umständen z. B. anhand von mehreren Messungen mit unterschiedlichen Einfallswinkeln oder durch Messungen in transversaler Geometrie durchgeführt werden [173].

Cluster	\mathbf{m}_1 (μ_B/\mathbf{n}_h)	$\mathbf{m}_{s,\text{eff}}$ (μ_B/\mathbf{n}_h)	$\mathbf{m}_1/\mathbf{m}_{s,\text{eff}}$
Co ₁	$0,12 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,06$	$0,27 \pm 0,02$
Co ₁ [73]	0,15	0,51	0,30
Co ₂ [73]	0,12	0,57	0,20
Co ₃	$0,20 \pm 0,03$	$0,55 \pm 0,07$	$0,37 \pm 0,03$

Tabelle 4.6: Magnetische Momente der Co-Cluster im Vergleich mit denen der Co₁- und Co₂-Cluster aus der Arbeit von L. Glaser [73] auf Ni/Cu(100).

nen. Wie schon weiter oben erwähnt sind die orbitalen Momente von Kobalt recht groß. Der Anteil am Gesamtmoment beträgt mindestens etwa 8%, der für den Kobaltfestkörper erreicht wird. Bei diesem können lediglich Unterschiede in der Kristallstruktur auftreten. Üblicherweise sind die Bahnmomente in der hcp-Struktur im Bezug auf das Spinnmoment größer als in der fcc-Struktur (s. Ref. [162] und berechnete Werte aus Ref. [167] in Tabelle 4.7). Alle anderen Systeme außer dem Festkörper beinhalten endliche Beiträge von Oberflächenatomen, die hauptsächlich ein größeres Bahnmoment tragen (s. Abschnitt 4.4.2). Eine reduzierte mittlere Koordinationszahl gilt insbesondere für sehr dünne Filme oder für einzelne Atome auf Oberflächen (s. Ref. [70]). In diesem Zusammenhang ist es etwas überraschend, dass bereits bei einem Co-Cluster mit 5 nm Durchmesser das m_1/m_s -Verhältnis mit dem Festkörperwert vergleichbar ist⁹. Weiterhin sind die Spinnmomente pro 3d-Lochzustand in allen drei Kategorien (Festkörper, Dünnschichtsystem und Cluster) bis auf die speziellen Ausnahmen der dünnen Filme auf Cu(100) und Au/W(110) sowie des Co-Monomers auf Pt(111) [70] ungefähr gleich groß. Theoretische Berechnungen wie z. B. in Ref. [182] liefern jedoch meist sehr große magnetische Spinnmomente.

Es zeichnet sich ab, dass die absoluten magnetischen Spinnmomente unserer deponierten Cluster im Allgemeinen nur wenig unter denen der Literaturwerte liegen. Dafür sind die magnetischen Bahnmomente in den meisten Fällen wesentlich größer und betragen bis zu 400% des Festkörperwertes. Wie bereits angemerkt, könnte das magnetische Spinnmoment bei diesen kleinen Clustern durch den magnetischen Dipolterm T_z beeinflusst sein. Dieser ist bei Übergangsmetallkationen in O_h -symmetrischer Umgebung vernachlässigbar, da er in diesem Fall nur durch die Spin-Bahn-Kopplung induziert werden kann [33]. Besonders z. B. an einer Oberfläche kann aber die energetische Aufspaltung durch das Kristall- bzw. Ligandenfeld deutlich größer werden und die kleine Spin-Bahn-

⁹Nach Unterkapitel 2.2 auf Seite 18 zählt ein solcher Cluster allerdings bereits zu den „Mikrokristallen“, bei denen einige Festkörpereigenschaften bereits ausgebildet sind.

System	Kristallstr., Substrat	Messart, <i>Theorie</i>	m_l (μ_B/n_h)	m_s (μ_B/n_h)	m_l/m_s
Co FK:					
Co-Festkörper [162]	hcp-Struktur	<i>LDA+OP</i>	0,050	0,596	0,084
Co-Festkörper [180]	Au-Gitter*	<i>Ab-Initio</i>	0,072*	0,831*	0,087*
Co-Festkörper [167]	Cu-Gitter*	<i>Ab-Initio</i>	0,134**	1,724**	0,078
Co-Oberfläche [167]	Cu-Gitter*	<i>Ab-Initio</i>	0,234**	1,921**	0,122
Co-Oberfläche [167]	fcc-Struktur	XMCD	-	-	0,113
Dünner Film:					
1 ML Co [167]	Cu(100)	<i>Ab-Initio</i>	0,261**	1,850**	0,14
1 ML Co [167]	Cu(100)	XMCD	-	-	0,195
2,1 ML [155]	Cu(100)	XMCD	0,102	0,753	0,136
5 Å Co [11]	Au/W(110)	XMCD	0,13	0,62	0,21
Au _(3,5 Å) /Co _(5 Å) [11]	Au/W(110)	XMCD	0,12	0,82	0,14
Au _(10 Å) /Co _(5 Å) [11]	Au/W(110)	XMCD	0,10	0,79	0,13
7 Å Co [11]	Au/W(110)	XMCD	0,18	0,75	0,24
Au _(6 Å) /Co _(7 Å) [11]	Au/W(110)	XMCD	0,10	0,63	0,15
36 Å Co [142]	bcc / Ge(100)	XMCD	0,056	0,578	0,097
50-70 Å Co [34]	hcp / (C ₈ H ₈) _n	XMCD	0,061	0,622	0,099
Nano-Part. / Cluster:					
Co ₃₀₀ -Cluster [50]	Au(111)	XMCD	-	-	0,21
5 nm Co-Cluster [18]	Ni(111)/W(110)	XMCD	0,037	0,455	0,083
7,5 nm Co-Cluster [18]	Ni(111)/W(110)	XMCD	0,048	0,601	0,080
9,5 nm Co-Cluster [18]	Ni(111)/W(110)	XMCD	0,045	0,581	0,079
9,5 nm Co-Cluster [18]	Fe(110)/W(110)	XMCD	0,074	0,683	0,108
12 nm Co-Cluster [18]	Fe(110)/W(110)	XMCD	0,057	0,553	0,103
Co ₁ [70]	Pt(111)	XMCD	0,46	0,75	0,61
Co ₁ [182]	Ni(001)	<i>DFT</i>	-	0,811	-
Co ₂ [182]	Ni(001)	<i>DFT</i>	-	0,789	-
Co ₃ [182]	Ni(001)	<i>DFT</i>	-	0,783	-
Co ₁ [180]	Au(111)	<i>Ab-Initio</i>	0,420	0,899	0,467
Co ₂ [180]	Au(111)	<i>Ab-Initio</i>	0,228	0,882	0,259
Co ₇ [180]	Au(111)	<i>Ab-Initio</i>	0,100	0,855	0,117

Tabelle 4.7: Literaturwerte für magnetische Momente von Kobalt. *Ref. [180]/[167]: Für die Berechnungen der magnetischen Momente wurde das Kristallgitter von Gold bzw. Kupfer zu Grunde gelegt. **Ref. [167]: Magnetische Spinnmomente pro Atom. Ungefähre Werte aus Abbildung 7 in Ref. [18]: 5-12 nm große Co-Clustern auf in-plane-magnetisierten bcc(110)-Eisen- und fcc(111)-Nickel-Filmen auf W(110) unter 55° Einfallswinkel. Ref. [34]: XMCD-Messungen in Transmission an hcp-Kobalt-Filmen auf semitransparentem Parylene ((C₈H₈)_n).

Kopplungsenergie bei weitem übertreffen [40]. Nach Ref. [182] sollte der T_z -Term bei diesem System für den Co-Dimer etwa 10 % und für den Monomer sowie den Trimer jeweils etwa 8 % des effektiven Spinmomentes ausmachen¹⁰ und ein zu m_s entgegengesetztes Vorzeichen haben. Damit würden die bezüglich des magnetischen Dipolterms korrigierten Werte für das magnetische Spinmoment $0,55 \mu_B$ (Co_1), $0,62 \mu_B$ (Co_2) und $0,60 \mu_B$ (Co_3) pro d-Loch betragen und genauso groß sein, wie der hcp-Festkörperwert aus Ref. [162], der nazu keinen T_z -Beitrag enthalten sollte [190].

4.4.1 Absolute Momente pro Atom

Oft interessieren eher die absoluten Momente pro Atom und nicht pro Lochzustand. Beim Übergang zum Festkörper werden sukzessive Elektronen von den 3d-Zuständen in das Leitungsband transferiert und damit delokalisiert. Eine (monotone) Zunahme der Lochanzahl mit der Clustergröße ist daher z. B. für freie etwas größere Fe-Cluster (9-89 Atome) [179] berechnet worden (Unterkapitel 4.6, S. 109). Diese Situation kann sich prinzipiell aber z. B. bei sehr kleinen Clustern insbesondere auf Substraten ändern. So ist die Entwicklung der Lochanzahl von Co-Clustern (1-7 Atome) auf Au(111) invers zur Clustergröße [180]. Um die Lochanzahl in unserem speziellen Fall abzuschätzen, kann man sich an den Angaben aus Ref. [182] orientieren. Die berechnete Anzahl der d-Löcher von Kobaltclustern auf Nickel fällt hiernach vom Monomer zum Trimer von 2,54 auf 2,45 streng monoton ab. Die absoluten Momente pro Atom erhält man dann durch Multiplikation dieser Zahlen mit den aus den Messungen erhaltenen magnetischen Momente pro d-Loch (Tabelle 4.6). Diese Abschätzungen sind zusammen mit den bezüglich der Überlegungen zum magnetischen Dipolterm korrigierten Spinmomente $m_{s,Loch}$ für die von uns gemessenen kleinen Kobaltcluster auf Ni(001) in Tabelle 4.8 quantitativ erfasst. Die in Tabelle 4.8 angegebene Anzahl der d-Löcher ist damit etwas kleiner als die hcp-Festkörperwerte von 2,55 [190] bzw. 2,8 [162] (s. Tabelle 4.7), aber etwas größer als die Werte für einen Kobaltmonomer (2,375) und einen Kobaltdimer (2,320) auf Au(111) [180]. Die resultierenden magnetischen Momente der Cluster pro Atom sind nur etwas kleiner (8 % bis 16 %) als der Festkörperwert von $1,67 \mu_B$ aus Ref. [162]. Dafür sind die totalen Momente der Cluster aufgrund des großen Anteils des Bahnmomentes teilweise größer (hcp-Festkörperwert: $1,81 \mu_B$).

¹⁰Es geht hier wie im Experiment um die über alle Atome gemittelten effektiven Spinmomente, wobei Unterschiede in den Spinmomenten individueller Atome rein prinzipiell sowieso nur beim Co-Trimer auftreten könnten.

Cluster	$\mathbf{m}_{s,Tz}$ (μ_B/n_h)	n_h [182]	$M_{L,Atom}$ ($\mu_B/Atom$)	$M_{S,Atom}$ ($\mu_B/Atom$)	$M_{total,Atom}$ ($\mu_B/Atom$)
Co ₁	0,55	2,54	0,38	1,40	1,78
Co ₂	0,62	2,46	0,30	1,53	1,83
Co ₃	0,60	2,45	0,49	1,47	1,96

Tabelle 4.8: Magnetische Momente der Co_{1..3}-Cluster auf Ni/Cu(100) aus Tabelle 4.6: magnetische Spinmomente pro Lochzustand nach Korrektur hinsichtlich des T_z-Terms nach Ref. [182] ($m_{s,Tz}$), absolute magnetische Bahnmomente ($M_{L,Atom} = m_l n_h$) bzw. Spinmomente ($M_{S,Atom} = m_{s,Tz} n_h$) pro Atom unter Verwendung der d-Lochanzahl aus Ref. [182] sowie totale magnetische Momente pro Atom ($M_{total,Atom} = M_{L,Atom} + M_{S,Atom}$).

Insgesamt legen die Betrachtungen bezüglich des magnetischen Dipolterms und der Anzahl der d-Löcher nahe, dass die magnetischen Spinmomente der Cluster pro Lochzustand als auch die magnetischen Spinmomente pro Atom ähnlich zu Festkörperwerten sind. Weiterhin kann man davon ausgehen, dass die weiteren Betrachtungen bezüglich der Verhältnisse von Bahn- zu Spinmomenten von möglichen Korrekturen hinsichtlich des magnetischen Dipolterms nicht merklich beeinflusst werden. Zum einen sind die absoluten Änderungen sehr gering und zum anderen die prozentualen Änderungen bei unterschiedlichen Clustern als identisch zu betrachten.

4.4.2 Rolle der Unterlage und Vergleich mit Co auf Pt(111)

Eine bereits aus Unterkapitel 4.2 sowie z. B. aus Ref. [73] und Ref. [131] ersichtliche wesentliche Abhängigkeit der Clustereigenschaften von der Unterlage lässt sich an einem Experiment zu Kobaltmonolagen auf Cu(100) quantisieren. Hierzu zeigt Abbildung 4.14 den an die experimentellen Werte angepassten Verlauf des Verhältnisses von m_l/m_{S_s} in Abhängigkeit der Dicke eines Kobaltfilms auf Cu(100) aus Ref. [167] (s. ergänzend auch [166, 168]). Die nicht gezeigten Messpunkte wurden aus XMCD-Messungen extrahiert, die sich über Kobaltschichtdicken von einer bis 50 Monolagen erstrecken.

Die Formel für die Anpassung basiert auf einem makroskopischen Ansatz und ist in der Abbildung 4.14 ebenfalls angegeben, wobei „ λ “ die effektive Elektronenaustrittstiefe, groß „ D “ den Zwischenlagenabstand und klein „ d “ die Anzahl der Kobaltlagen angibt. Die Formel unterteilt sich in drei verschiedene Beiträge, nämlich den der untersten Lage Kobalt („ A “), den der Zwischenschichten („ B “) und denjenigen der Schicht an der Oberfläche („ C “). Die Kobaltatome der Beiträge „ A “ und „ C “ besitzen eine reduzierte Anzahl von Nachbaratomen. Diese beiden Beiträge sollten deshalb im Wesentlichen

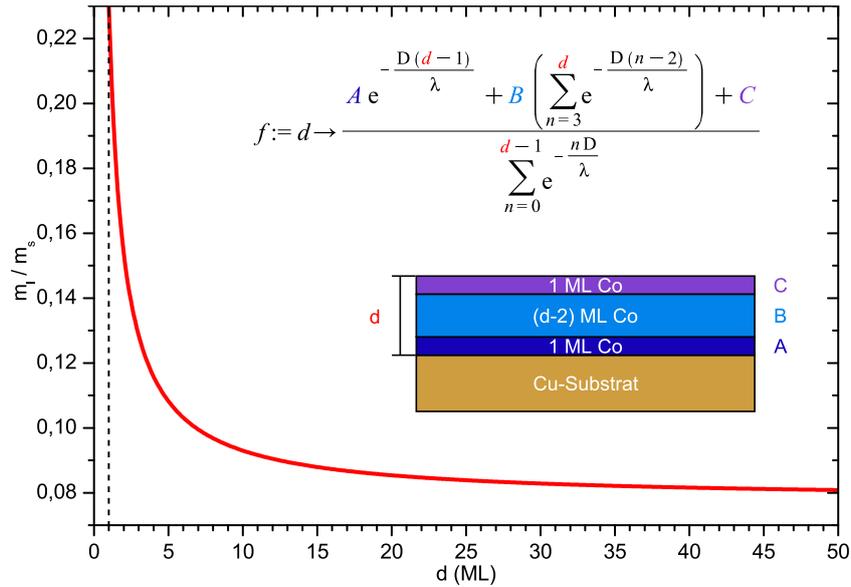


Abbildung 4.14: Verlauf des Verhältnisses von Bahn- zu Spinmoment als Funktion der Anzahl an Monolagen Kobalt auf Cu(100) aus Ref. [167]. Die Anpassung der Funktion „ f “ an die experimentellen Daten wurde nur für $d \geq 3$ ML vorgenommen.

einen erhöhtes Bahnmoment (bzw. m_l/m_s -Verhältnis) besitzen, da hier die Elektronenorbitale weniger von den Nachbaratomen „gestört“ werden und damit die großen atomaren Bahnmomente teilweise erhalten bleiben (s. Kapitel 1 auf Seite 8 und Abschnitt 2.1.2 auf Seite 15). Die experimentellen Werte für die verschiedenen m_l/m_s -Beträge, die bereits in der Tabelle 4.7 der Literaturwerte aufgeführt werden, sind: $A = 0,195$ (Co-Monolage auf Cu(100)), $B = 0,078$ (Co-Festkörper) und $C = 0,113$ (Co-Oberflächenlage) und stimmen sehr gut mit den theoretischen Berechnungen in Ref. [167] überein. Mit zunehmender Kobaltlagendicke gewinnt der Anteil B immer mehr an Gewicht und führt so zu dem exponentiellen Abfall in Abbildung 4.14. Man kann die Monolage auf Cu(100) (Beitrag A) und die Oberflächenlage (Beitrag C) im Prinzip jeweils als eine Monolage auf einem anderen Substrat betrachten. Im ersten Fall ist das Substrat Kupfer und im zweiten Fall das Kobalt selber. Die relative Erhöhung des m_l/m_s -Wertes gegenüber dem Festkörperwert (Beitrag B) beträgt im ersten Fall 150 % und im zweiten Fall 45 %, so dass sich eine Monolage Kobalt auf Kupfer und eine Monolage auf Kobalt diesbezüglich deutlich voneinander unterscheiden. Hinsichtlich der Oberflächenzustände wird eine Nickelunterlage (d^8) einer Kobaltunterlage (d^7) ähnlicher sein als einer Kupferunterlage (d^{10}) (vgl. Ref. [130]). Daher kann man annehmen, dass das Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten einer Monolage Kobalt auf Nickel eher in Richtung des Wertes „ B “ tendiert als zum

Wert „A“. Für die in dieser Arbeit untersuchten Kobaltcluster auf Nickel bedeutet das, dass auch hier die orbitalen Momente vermutlich nicht unerheblich durch die Unterlage reduziert werden. Wenn man die exponentielle Funktion in Abbildung 4.14 durch lineare Extrapolation zu Submonolagenbereichen erweitert erhält man einen nur etwas größeren Wert als den unsrigen Wert für ein Kobalt-Atom auf Ni/Cu(100). Dennoch erkennt man bei einer solchen Überlegung auch die Grenzen dieses makroskopischen Modells. Die tatsächliche Funktion konvergiert nämlich verständlicherweise gegen einen unendlichen Wert und ist damit für Schichtdicken kleiner als eine Monolage (im Prinzip müsste man in diesem Fall von Bedeckungen sprechen) nicht definiert. Analoge Zusammenhänge wie bei Kobalt auf Kupfer ergeben sich übrigens auch für die Systeme Fe/Cu(100) und Ni/Cu(100) [84].

Um weiter einen detaillierten Einblick in den Magnetismus auf atomarer Ebene zu bekommen, muss man zu „kleineren“ Systemen übergehen. Die Eigenschaften der Kobaltcluster auf Pt(111) in der Veröffentlichung von Gambardella et al. [70], deren System bis auf das andere Substrat identisch zu dem unsrigen ist, können als eine streng monoton fallende Funktion der Atomanzahl im Cluster beschrieben werden. Dies gilt insbesondere für das magnetische Bahnmoment. Der wesentliche Unterschied zu den von uns gemessenen Abhängigkeiten, die tatsächliche „Quantum-Size-Effekte“ zeigen (s. Kapitel 1, S. 8), ist in Abbildung 4.15 ersichtlich und wird im Folgenden diskutiert.

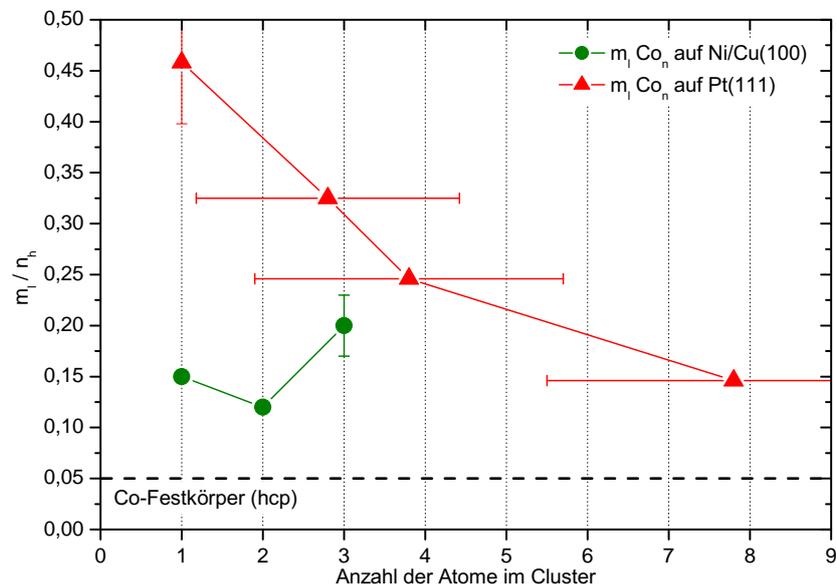


Abbildung 4.15: Magnetische Bahnmomente pro Lochzustand für massenselektierte Co_n -Cluster auf Ni/Cu(100) und nicht-massenselektierte Co-Cluster auf Pt(111) [70].

Neben der Verwendung eines anderen Substrats sind die Cluster aus Ref. [70], wie in Abbildung 4.15 zu sehen, nicht wirklich massenselektiert. Eine mögliche Erklärung für den Verlauf des magnetischen Bahnmomentes wäre demnach die unvermeidbare Mittelung über Werte von Clustern mehrerer Größen. Selbst bei einer anderen Größenabhängigkeit als bei unserem Experiment wäre aber ein derart starker Abfall erstmal nicht den Erwartungen entsprechend. Daher kommt als zweite mögliche Ursache für die Unterschiede der Einfluss des Substrats in Frage. Die insgesamt sogar im Vergleich zu unseren Messwerten sehr großen absoluten Momente könnten aufgrund der obigen Erklärungen in einer stärkeren Reduzierung der Bahnmomente unserer Kobaltcluster durch die Hybridisierung mit der Nickelunterlage begründet sein bzw. an den speziellen Eigenschaften des Platins liegen.

Jede Änderung der magnetischen Momente ist im Wesentlichen mit einer Änderung der elektronischen Zustandsdichte nahe der Fermi-Energie korreliert. Für freie Cluster ist diese im Allgemeinen stärker strukturiert als im Fall von deponierten Clustern, bei denen einzelne Zustände durch die Hybridisierung mit dem Substrat zu Energiebändern „verschmelzen“ können, wie man an der folgenden Abbildung 4.16 der Zustandsdichten für freie und deponierte Eisen- und Kobalt-Dimere sieht¹¹. Vermutlich würde man deshalb vor allem für freie Cluster eine besonders starke Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Anzahl der Atome erwarten, da die Einflüsse einzelner Nachbaratome nicht etwa von dem eventuell sogar viel stärkerem Einfluß des Substrates überlagert und/oder minimiert werden. Als zwischenatomarer Abstand ist sowohl für die freien als auch für die deponierten Fe- und Co-Cluster in Ref. [181] (Abbildung 4.16) jeweils derjenige des verwendeten Substrats in der Situation der gelandeten Cluster angenommen worden, also 2,489 Å beim Eisen auf Nickel sowie bei den freien Eisenclustern und 2,885 Å beim Kobalt auf Gold sowie bei den freien Kobaltclustern. Es ist offensichtlich, dass für Kobalt die Zustandsdichte im freien Cluster als auch im deponierten Fall deutlich weniger strukturiert ist als beim Eisencluster¹². Dementsprechend verhält sich das mittlere orbitale Moment bei den Fe-Clustern im freien als auch im deponierten Zustand nicht-monoton mit der Clustergröße, auch wenn es im letzteren Fall sehr viel kleineren Schwankungen unterworfen ist. Dagegen wird bei den Kobaltclustern dieselbe Abhängigkeit in beiden Fällen durch eine streng monoton fallende Funktion beschrieben (s. Abbildung 4.16 unten). Da die Zustandsdichten andererseits im Festkörper für Eisen

¹¹Eine stärkere Struktur in der spinpolarisierten Zustandsdichte bringt im Allgemeinen eine höhere Empfindlichkeit der elektronischen Besetzung und damit der magnetischen Eigenschaften unter äußeren Einflüssen mit sich.

¹²Es werden keine strukturellen Relaxationseffekte berücksichtigt.

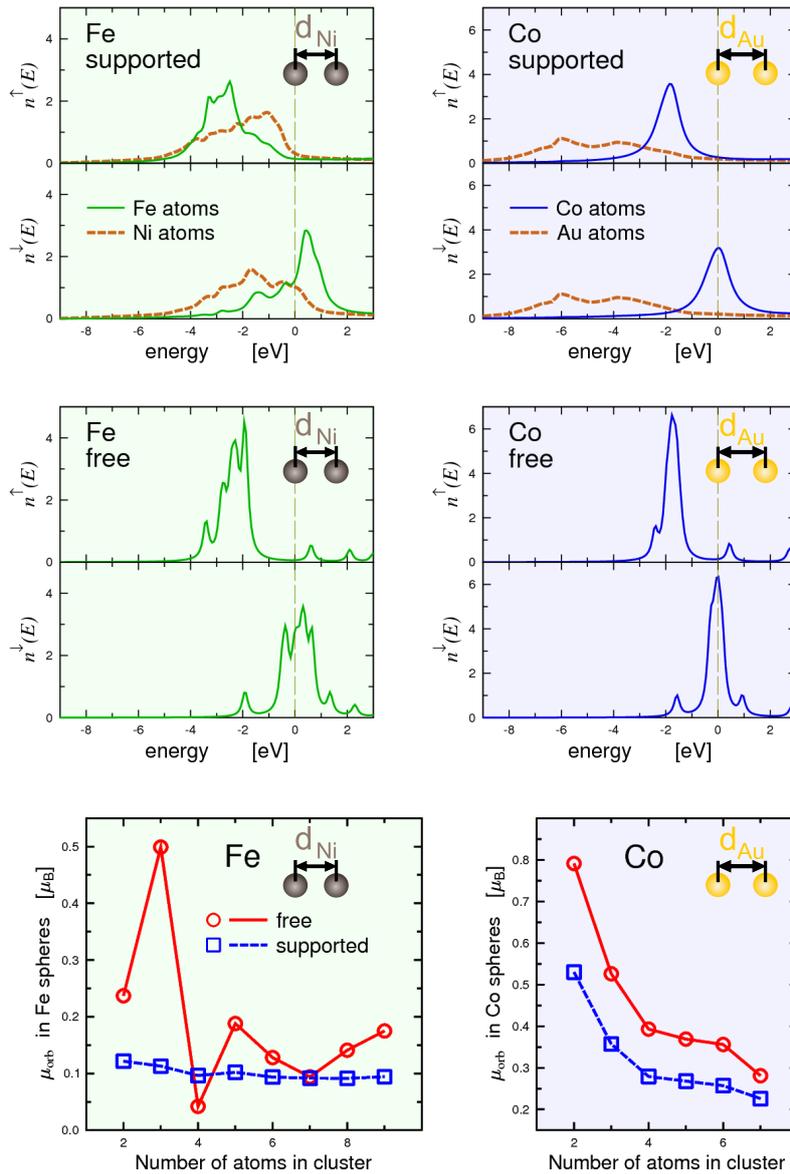


Abbildung 4.16: Spin-polarisierte elektronische Zustandsdichten in freien und deponierten Dimer-Clustern aus Ref. [181]. Auf der x-Achse ist jeweils die Energie in eV im Bezug auf die Fermi-Energie angegeben. Auf der y-Achse sind jeweils die Zustandsdichten der „Spin-up“- (n^{\uparrow}) bzw. der „Spin-down“-Elektronen (n^{\downarrow}) dargestellt.

Links oben: Fe-Dimer auf Ni(001). **Links Mitte:** freier Fe-Dimer. **Rechts oben:** Co-Dimer auf Au(111). **Rechts Mitte:** freier Co-Dimer. Gemittelttes orbitales Moment in Abhängigkeit der Atomanzahl: Eisencluster (**links unten**); Kobaltcluster (**rechts unten**).

und Kobalt bei gleicher Gitterstruktur sehr ähnlich sind (s. Abb. 2.3, S. 23), kann man annehmen, dass die unterschiedlichen Zustandsdichten und damit die unterschiedlichen Verläufe von m_1 in Abbildung 4.16 stark von den Atomabständen abhängen, die bei einem gegebenen System die Stärke der Hybridisierung vorgeben.

Die Verhältnisse der Atomabstände in Ref. [181] bzw. Abbildung 4.16 sind ähnlich wie beim Vergleich der Abstände nächster Nachbarn innerhalb der Substratoberfläche unseres Experimentes von 2,489 Å (Ni(100)) mit den etwas größeren interatomaren Abständen beim Substrat von Gambardella et al. mit 2,765 Å (Pt(111)). Damit könnte die unterschiedliche Größenabhängigkeit des magnetischen Bahnmomentes bei diesen beiden Experimenten in Abbildung 4.15 zumindest teilweise in den unterschiedlichen interatomaren Abständen im Cluster, die durch das Substrat vorgegeben werden, begründet sein. Da ein größerer Abstand zu nächsten Nachbaratomen theoretisch zu größeren Spinmomenten führen sollte (siehe Ref. [178]), könnte man eventuell ebenfalls die etwas größeren Spinmomente bei Gambardella et al. [70] anhand von geometrischen Unterschieden erklären (s. Tabelle 4.7).

Auf theoretischer Basis wurden die Auswirkungen verschiedener Parameter auf die magnetischen Momente und Anisotropieenergien einzelner Atome auf Oberflächen ausführlich in Ref. [21] verglichen. Dazu werden auch unterschiedliche gebräuchliche Näherungen bzw. Idealisierungen in der Theorie betrachtet. Es zeigte sich, dass der wichtigste Parameter in den Berechnungen von Adatomen auf Substraten die Beschreibung der gesamten Geometrie des Systems ist, wobei allerdings nicht immer die realistischste Geometrie zu den besten Ergebnissen führen muss, da dadurch wiederum andere Näherungen inakzeptabel werden können.

Mögliche Einflüsse auf die Geometrie wären im Prinzip aufgrund von spezifischen Präparations- und/oder Depositionsbedingungen denkbar, wie sie bei den dünnen Schichten bekannt sind (Abschnitt 4.3.2, S. 80). Zum einen werden bei unserem Experiment z. B. während der Clustererzeugung sehr hohe Temperaturen erreicht (Abschnitt 3.1.1 auf Seite 50). Man könnte vermuten, dass dies unter Umständen zu einer anderen Hybridisierung der Atome führt als unter anderen Bedingungen, da selbst bei Dimeren die genauen Einzelheiten der Bindungsmechanismen immer noch unklar sind und mit Hilfe von kollisionsinduzierter Dissoziations-, Photoionisations- und Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie untersucht werden [104]. Zum anderen verwenden wir die Methode des „Soft-Landing“ (Abschnitt 3.1.3 auf Seite 56) in Edeltgaschichten bei niedrigen Temperaturen. Bemerkenswerte Auswirkungen von Puffergasschichten wurden in Experimenten von Honolka et al. beobachtet. Hier führte die Deposition von Rhodium-

Clustern auf Ag(100) ohne „Soft-Landing“ entgegen der theoretischen Vorhersagen zu keinem XMCD-Signal [85] wohingegen im Fall der Verwendung von Xe-Unterlagen auf den Substraten, die bei der Messungen jedoch nicht entfernt wurden, ein XMCD-Signal gemessen werden konnte¹³.

4.4.3 Fazit

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die magnetischen Spinmomente der Kobaltcluster auf Ni/Cu(100) mit Festkörperwerten vergleichbar sind und vermutlich nur wenig vom magnetischen Dipolterm beeinflusst werden. Das magnetische Bahnmoment ist etwa 3- bis 4-mal so groß wie das eines Festkörpers. Weiterhin zeigen die Cluster ein nicht-lineares Verhalten der magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Clustergröße, was typisch für sogenannte „Quantum-Size-Effekte“ ist. Dieses nicht-lineare Verhalten sollte wesentlich von der Geometrie des Systems bestimmt werden.

Mit Ausnahme von einigen neueren theoretischen Berechnungen wie z. B. die zu Kobaltatomen und -dimeren auf Fe/Cu(100) von Lichtenstein et al. [114], die einen deutlichen Anstieg des orbitalen Momentes vom Monomer zum Dimer von 20 % vorhersagen, postulieren viele theoretische Berechnungen allgemein einen monotonen Abfall der magnetischen Eigenschaften deponierter Cluster [181]. Es könnte daher sein, dass hier eventuell noch ein wesentlicher Aspekt der Wechselwirkung von kleinen Clustern auf Oberflächen mit ihrem Substrat nicht oder zu wenig berücksichtigt ist. Als zweite Möglichkeit könnten bereits die Annahmen zu den freien Clustern z. B. bezüglich der geometrischen Anordnung des Systems nicht ganz zutreffend sein.

¹³Unveröffentlicht.

4.5 XMCD: Co-Legierungscluster

4.5.1 CoPd auf Ni/Cu(100)

Da wir auf ein magnetisches Substrat angewiesen sind (siehe Abschnitt 3.1.2 auf 52) und im Rahmen unseres Experimentes zuerst mit reinen Kobaltclustern auf Eisen [73] und Nickel begonnen haben, wurde eine weitere Variationsmöglichkeit anhand von ausgewählten Legierungsclustern ausgenutzt. Es wurde für den bisher gemessenen Co_2Pt_1 -Legierungscluster auf Ni/Cu(100) ein sehr hohes m_l/m_s -Verhältnis festgestellt, wobei die Effekte auf der Eisenunterlage bei den Legierungsclustern eher gering ausfielen [73]. Da man vermuten kann, dass die Kobaltatome bei Zugabe von qualitativ nicht allzu unterschiedlichen Liganden qualitativ ähnlich reagieren sollten, wurde als ein weiteres zu untersuchendes System CoPd-Legierungscluster auf Ni/Cu(100) ausgewählt. Palladium ist insofern ein interessantes Legierungselement, als es beinahe das sogenannte „Stoner-Kriterium“ erfüllt (s. Gleichung 2.9, S. 29). Die Bindungszustände beim Palladium werden durch die 4d-Zustände bestimmt (s. Unterkapitel 2.3, S. 21).

Analog zur Definition von unterschiedlichen Oberflächen- bzw. Volumenbeiträgen am gesamten XMCD-Signal wie beim Kobaltfilm auf Cu(100) im vorletzten Abschnitt kann man im Fall der gelandeten Legierungscluster eine etwas andere Einteilung vornehmen. Diese Einteilung könnte bezüglich der zu untersuchenden Atome wie folgt aussehen.

1. Substrat.
2. Mittlere Anzahl und geometrische Anordnung gleichartiger Nachbarn.
3. Einfluss der andersatomigen Liganden.

Natürlich ist das XMCD-Signal in erster Linie abhängig von den beobachteten Atomen, an denen die resonante Absorption stattfindet, also in diesem Fall von den magnetischen Eigenschaften der Kobaltatome. Jeder Eintrag in der obigen Aufzählung kann jedoch einen gewissen Beitrag zu den letztendlich gemessenen magnetischen Momenten liefern¹⁴. Die Beiträge des Substrats und der gleichartigen Nachbaratome wurden bereits im letzten Unterkapitel und in Ref. [73] betrachtet. In diesem Abschnitt soll deshalb versucht werden, den letzten Beitrag in der obigen Auflistung etwas genauer zu charakterisieren.

¹⁴Eventuell sollte man in diesem Fall besser von „Einflüssen“ anstatt von „Beiträgen“ sprechen, da das Substrat und die Liganden aus Punkt 1. bzw. 3. in der Auflistung nicht direkt gemessen werden.

Die einzigen Kobalt-Palladium-Mischcluster, die ohne weiteres im Massenspektrum separierbar sind, ist der Co_1Pd_1 - und der Co_2Pd_1 -Cluster (s. Unterkapitel 3.3 auf Seite 61). Deren Messergebnisse sind in Tabelle 4.9 gemeinsam mit den Werten der Co_1 - und Co_2 -Cluster angegeben und in Abbildung 4.17 sind die dazugehörigen auf die Fläche unter der L_2 -Kante normierten XMCD-Spektren gezeigt.

Cluster	\mathbf{m}_1 ($\mu_{\text{B}}/\mathbf{n}_{\text{h}}$)	$\mathbf{m}_{\text{s,eff}}$ ($\mu_{\text{B}}/\mathbf{n}_{\text{h}}$)	$\mathbf{m}_1/\mathbf{m}_{\text{s,eff}}$
Ni/Cu(100)			
Co_1	$0,12 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,06$	$0,27 \pm 0,02$
Co_1 [73]	0,15	0,51	0,30
Co_1Pd_1	$0,18 \pm 0,03$	$0,46 \pm 0,06$	$0,39 \pm 0,03$
Co_2 [73]	0,12	0,57	0,20
Co_2Pd_1	$0,14 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,07$	$0,27 \pm 0,02$
Fe/Cu(100)			
Co_2 [73]	0,15	0,66	0,22
Co_2Pt_2	$0,16 \pm 0,06$	$0,95 \pm 0,22$	$0,17 \pm 0,05$

Tabelle 4.9: Magnetische Momente der Co-Legierungscluster mit Vergleichswerten aus Ref. [73] auf Ni/Cu(100) bzw. Fe/Cu(100).

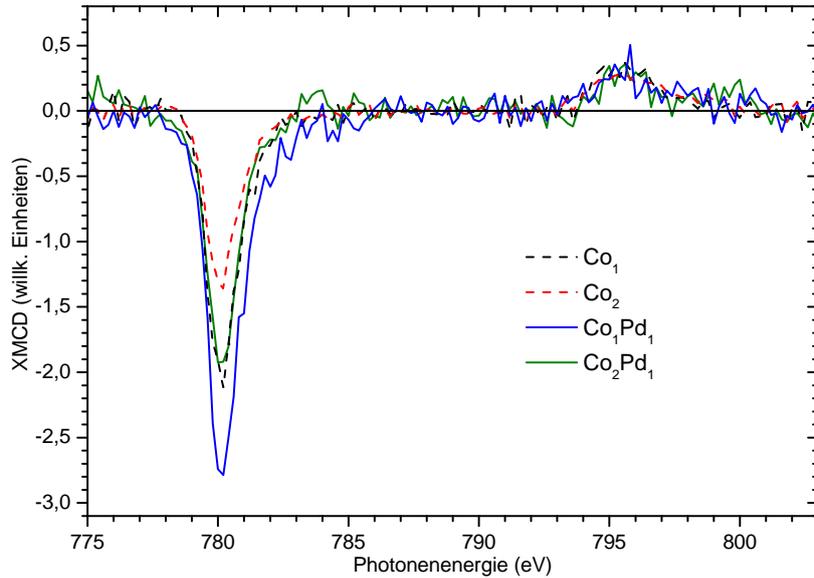


Abbildung 4.17: XMCD-Spektren von Co-Monomer, Co-Dimer sowie Co_1Pd_1 - und Co_2Pd_1 -Clustern auf Ni/Cu(100).

Anhand von Tabelle 4.9 lässt sich die Erwartung bestätigen, dass auch das Palladium zu einer Erhöhung des Bahnmomentes führt. Sowohl für den Co_1 -Cluster als auch für

den Co_2 -Cluster ist in beiden Fällen eine deutliche Zunahme des m_l/m_s -Wertes gegeben bei etwa gleichbleibendem Absolutwert von m_s . Die Messung des Co_2Pt_2 -Clusters wird in Abschnitt 4.5.2 diskutiert.

Wenn man mehrere Atome des gleichem Elementes zusammenbringt, dann wird eine Hybridisierung der Orbitale stattfinden wodurch schmale Energiebänder entstehen. Dadurch verringern sich die energetischen Abstände zwischen den elektronischen Unterzuständen im Atom, die nach den Hund'schen Regeln (s. 2.1 auf S. 12) gegeben sind, und es kann eine Umbesetzung der Zustände stattfinden. Bei den Mischclustern hybridisieren unterschiedliche Orbitale von unterschiedlichen Atomen. Da es sich bei den Hybridorbitalen um gemeinsame (gemischte) Orbitale handelt, werden sich die Eigenschaften der hybridisierten Zustände anhand einer spezifisch gewichteten Mittelung an den Eigenschaften der Liganden orientieren.

Der grundsätzliche Unterschied in den d-Zuständen von Kobalt und Palladium ist derjenige, dass auf der Seite des Kobalts eine starke Austauschwechselwirkung aber eine relativ kleine Spin-Bahn-Wechselwirkung vorhanden ist. Beim Palladium ist die Situation umgekehrt. Es trägt als reines Element keine Magnetisierung und zeigt keinen Ferromagnetismus. Das gilt offensichtlich auch für Pd-Cluster, was nicht unbedingt als selbstverständlich angesehen werden muss wie z. B. der experimentelle Nachweis von magnetischen Momenten in 4d-Übergangsmetallclustern von Rhodium zeigt [39]. Jedoch ist beim Palladium die Spin-Bahn-Kopplung deutlich stärker als beim Kobalt. Von daher könnte man vermuten, dass bei den mit Palladium legierten Kobaltclustern das magnetische Spinmoment sinkt und der relative Anteil des Bahnmomentes, also m_l/m_s steigt. Die erste Vermutung, dass das magnetische Spinmoment sinkt, lässt sich nicht wirklich bestätigen aber die des höheren m_l/m_s -Verhältnisses schon (s. Tabelle 4.9). Die stärkere Spin-Bahn-Kopplung der Palladium-4d-Zustände bzw. der Platin-5d-Zustände bei den CoPt-Clustern (s. unten und Ref. [73]) könnte also die Spin-Bahn-Kopplung der 3d-Zustände von Kobalt stärken und damit die magnetischen Bahnmomente in Richtung der Spinquantisierungsachse stabilisieren. Damit würde man also diese Vergrößerung des Anteils vom Bahnmoment am Gesamtmoment qualitativ durch eine Hybridisierung der d-Zustände der Liganden beschreiben. Im Falle von CoPt entspricht dies einer 3d-5d-Hybridisierung und beim CoPd einer 3d-4d-Hybridisierung.

Da es sich bei den reinen Kobaltclustern von vornherein um identische Zustände der Liganden (Co-Atome) handelt, wird die Hybridisierung hier vermutlich stärker sein. Ebenfalls könnten geometrische Effekte eine Rolle spielen. Bei den CoPd-Clustern ist

die Änderung im orbitalen Moment¹⁵ in diesem Fall insofern qualitativ anders als hier beide Male (beim Monomer und beim Dimer) eine Erhöhung stattfindet. Bei Zugabe eines Palladiumatoms zum Kobaltmonomer tritt also nicht wie bei der Zugabe eines weiteren Co-Atoms eine Reduzierung des magnetischen Bahnmomentes auf, sondern ebenso wie beim Co₂Pd₁-Cluster eine Erhöhung. Wenn man vermutet, dass dieser Zusammenhang auf andere Legierungscluster ebenfalls zutrifft, ließen sich die Eigenschaften der Kobaltatome im Cluster gezielt in eine Richtung durch Zugabe von Palladium und ohne Erhöhung der absoluten Kobaltmenge verändern¹⁶. Bei den CoPd-Clustern ergibt sich in diesem Fall eine jeweilige Vergrößerung des Verhältnisses m_l/m_s von etwa 30 % beim Co-Monomer und etwa 35 % beim Kobalt-Dimer.

Da eine Änderung der elektronischen Zustände in der Legierung mit den Eigenschaften der Bindung verknüpft ist, ist eine genaue Aussage über die Auswirkungen auf die magnetischen Momente durch die Legierung bei Unklarheit der genauen Bindungsverhältnisse schwierig. Nach den Hund'schen Regeln werden beim sukzessiven Aufbau der Elektronenhülle zuerst alle d-Orbitale einfach mit Elektronen besetzt. Hinsichtlich der Gegebenheiten einer vollständig kovalenten Bindung (s. Unterkapitel 2.3 auf Seite 21) sind demnach bei einer halb gefüllten Schale am meisten unterschiedliche Bindungen mit Liganden möglich. Das gleiche gilt für die Liganden selber. So sollte die Anzahl an Bindungsmöglichkeiten zu Palladiumatomen mit 10 d-Elektronen im atomaren Zustand eher gering sein. Falls man ähnliche Bindungen der Kobaltatome zu den Palladiumatomen beim Co₁Pd₁-Cluster und beim Co₂Pd₁-Cluster voraussetzen kann, lassen sich Überlegungen über die Qualität der Änderungen in den Eigenschaften der 3d-Elektronenzustände der Kobaltatome anstellen.

Bislang wurden prozentuale Veränderungen verglichen. Dies mag bei der geringen Anzahl von nur einem bzw. zwei Kobaltatomen sicherlich angebracht sein, falls sich die Stärke der Hybridisierung des Palladiumatoms mit jedem einzelnen Co-Atom nicht wesentlich ändert. Bei größeren Clustern mit einem noch geringeren Anteil an Palladiumatomen wird es dagegen sicherlich irgendwann zu einem „Sättigungseffekt“ kommen, da das Palladiumatom nicht beliebig viele Elektronen zur Hybridisierung liefern kann. Wenn man der Erhöhung des Verhältnisses um 30 % nur die größere Spin-Bahn-Kopplung des Palladiums zu Grunde legt, würde man für das Palladium durch Vergleich der Kopplungskonstanten von Kobalt und Palladium einen jeweiligen Anteil von 12 % an den elektronischen Zuständen des Kobalts in den Clustern Co₁Pd₁ und Co₂Pd₁ erhalten.

¹⁵Dieses ist auf die Geometrie, die elektronische Struktur und die Spin-Bahn-Kopplung sensitiv.

¹⁶Allerdings müssten natürlich für Bestimmung des Gesamtmomentes im Cluster auch die magnetischen Momente vom Palladium berücksichtigt werden.

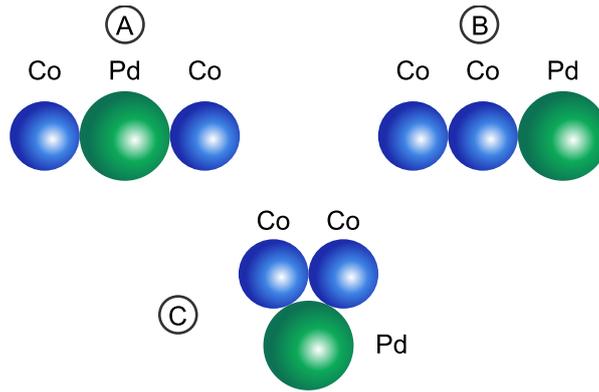


Abbildung 4.18: Vereinfachte Darstellung der drei möglichen geometrischen Anordnungen der Atome im Co_2Pd_1 -Cluster.

Wenn man auch noch die möglichen geometrischen Anordnungen der Atome berücksichtigt, wären beim Co_2Pd_1 -Cluster weiterhin drei verschiedene Möglichkeiten denkbar (s. Darstellungen „A“, „B“ und „C“ in Abbildung 4.18). Zum einen könnten alle Atome in einer linearen Kette vorliegen und zum anderen in einer Dreiecksanordnung. In einer linearen Kette sind die beiden Kobaltatome entweder voneinander separiert und liegen an den Außenpositionen oder direkt nebeneinander. Im ersten Fall (Darstellung „A“ in Abbildung 4.18) hätte man quasi zwei Monomere die durch ein Palladiumatom voneinander getrennt sind. Aus den bisherigen Überlegungen wäre hierbei ein m_1/m_s -Wert größer als der eines Co-Monomers wahrscheinlich. In der Anordnung „B“ befindet sich das Palladiumatom an einer Außenposition und hybridisiert im Wesentlichen nur mit einem der beiden Kobaltatome, während in der Dreiecksformation beide Kobaltatome gleichermaßen viel „Berührungfläche“ mit dem Palladiumatom hätten (Abbildung 4.18, Darstellung „C“). Da die Anzahl der Bindungen bei der Konfiguration „C“ maximiert wird, ist dies aus Stabilitätsgründen vermutlich die wahrscheinlichste (Regel von Friedel). Dies hängt aber weiterhin von der minimalen Energie des Clusters im Zusammenspiel mit der Nickelunterlage bezüglich ihrer Oberflächenbeschaffenheit und ihrer Bindungen zum Cluster zusammen.

Wie weiter oben schon erwähnt, ist sicherlich das XMCD-Signal von der Stärke der Hybridisierung mit den Liganden als auch von deren Eigenschaften und in diesem speziellen Fall insbesondere von der Spin-Bahn-Kopplungsenergie abhängig. Vergleicht man nun noch einmal die CoPt-Cluster [73] mit den CoPd-Clustern auf Nickel, kann man festhalten, dass im ersten Fall die Liganden von Kobalt eine Spin-Bahn-Kopplungsenergie von ≈ 600 meV (Pt) und im Fall von Palladium eine Spin-Bahn-Kopplungsenergie von

≈ 200 meV besitzen¹⁷. Dies entspricht einem Verhältnis von $\xi_{\text{Pt}}/\xi_{\text{Pd}} = 3$. Ähnlich sieht es bei der Betrachtung des Legierungseffektes auf das Verhältnis vom Bahn- zum Spinmoment aus. Wie weiter oben gezeigt, beträgt der Anstieg bei den CoPd-Clustern etwa 30% bis 35%, während beim Co_2Pt_1 -Cluster ein Anstieg von sogar etwa 100% beobachtet wurde. Dass diese beiden Größen den gleichen Zusammenhang aufweisen, ist allerdings nicht selbstverständlich, da das XMCD-Signal natürlich noch von weiteren Parametern beeinflusst wird (s. Unterkapitel 2.5 auf S. 38). Ein ganz ähnlicher Zusammenhang wurde aber z. B. auch bei dünnen Filmen aus CoPt- und CoPd-Legierungen gefunden [186]. Hier wurde anhand von magneto-optischen Messungen der Kerrwinkel bei Untersuchung von Kobalt-Legierungen mit demjenigen von reinem Kobalt verglichen¹⁸. Der Quotient aus den jeweiligen Differenzsignalen bei der CoPt-Legierung im Bezug auf die CoPd-Legierung betrug 3,5 ((Signal der CoPt-Legierung – Signal von reinem Kobalt)/(Signal der CoPd-Legierung – Signal von reinem Kobalt) = 3,5). Allerdings muss man berücksichtigen, dass beim Kerrsignal nicht element-spezifisch gemessen werden kann. Weiterhin zeigen ebenfalls die Anisotropieenergien von einzelnen Co-Atomen auf Pt(111) bzw. Pd(111) ein sehr ähnliches Verhältnis von 3,1:1 (s. Abschnitt 2.4.2 auf Seite 34). Eine zusammenfassende Darstellung der Verhältnisse von Bahn- zu Spinmomenten von Co- und Co-Legierungsclustern auf Ni/Cu(100) ist in Abbildung 4.19 angegeben.

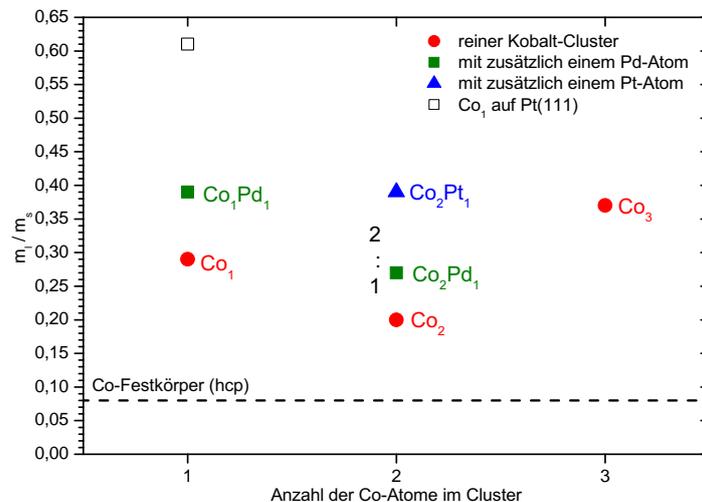


Abbildung 4.19: Vergleich der m_l/m_s -Verhältnisse von reinen und mit je einem Palladium- bzw. Platinatom [73] legierten Kobalt-Clustern. Zum Vergleich auch angegeben: Co_1 auf Pt(111) [70] (\square).

¹⁷Die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie skaliert mit der Ordnungszahl Z (s. Gleichung 2.1, S. 14).

¹⁸Die magneto-optische Kerrrotation wie auch das XMCD-Signal kann in vielen Fällen als proportional zur Spin-Bahn-Kopplung des Systems betrachtet werden [36, 53].

Es wurde darüber hinaus versucht, die 3p-Absorptionslinien von Palladium an einem CoPd-Cluster zu messen, die im Bereich von etwa 520-560 eV liegen. Die Messung zeigte jedoch kein eindeutiges Ergebnis und es sind daher die Messungen an 20 nm Pd-Nanopartikeln und Filmen aus Ref. [132] (siehe Abbildung 4.20) angegeben. Da auch hier schon die Extraktion eines XMCD-Spektrums offensichtlich recht schwierig war, kann bei den noch viel kleineren Absorptionssignalen wie in unserem Fall wohl kein aussagekräftiges Messergebnis erwartet werden.

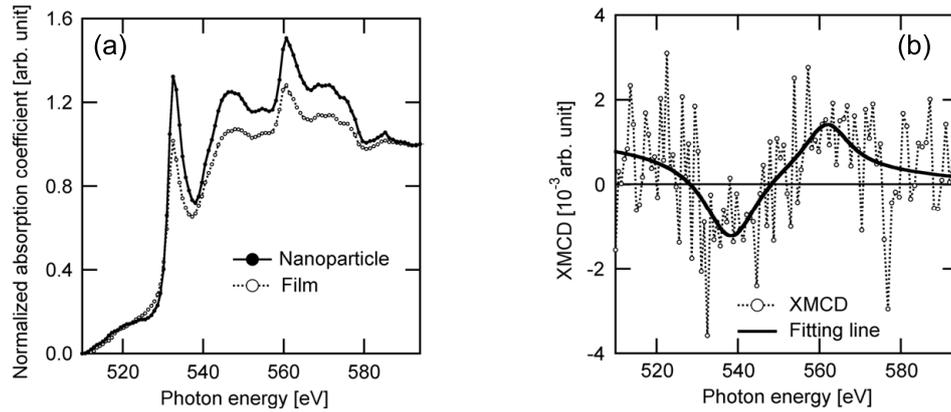


Abbildung 4.20: (a): Absorptionsspektren von 20 nm Pd-Nanopartikeln und Filmen. (b) XMCD-Spektrum der Pd-Nanopartikel.

Über Kobalt-Palladium Systeme sind insbesondere im Bezug auf die magnetischen Momente nur wenig Literaturwerte verfügbar (s. Tabelle 4.9). Es sei aber noch einmal auf den Vergleich mit Ref. [22] hingewiesen, der bei Messungen zu Co-Adatomen auf Pd(111) ein ähnliches m_l/m_s -Verhältnisses erhalten hat wie bei Kobalt auf Pt(111). Dies verstärkt die Annahme, dass die großen magnetischen Bahnmomente der Co-Atome in diesem Experiment durch die Hybridisierung nicht allzu stark abgeschwächt werden und dies maßgeblich zum XMCD-Signal beiträgt.

System	Substrat	Messart, <i>Theorie</i>	m_l (μ_B/n_h)	m_s (μ_B/n_h)	m_l/m_s
Co ₅₀ Pd ₅₀ -Film (15 nm) [24]	Cu _(20 nm) / Si ₃ N ₄ (200 nm)	XMCD	0,24*	1,56*	0,15
Co in CoPd-Cluster (561 Atome) [42]	-	<i>LMTO-ASA</i>	-	$\approx 2^{**}$	-
Pd in CoPd-Cluster (561 Atome) [42]	-	<i>LMTO-ASA</i>	-	$\approx 0,3^{**}$	-
Co-Adatom [22]	Pd(111)	XMCD	-	-	0,70
Co-Adatom [22]	Pd(111)	<i>DFT-GGA</i>	-	-	0,10

Tabelle 4.10: Literaturwerte für magnetische Momente von CoPd-Systemen. *Ref. [24]: Magnetische Momente pro Atom. **Ref. [42]: hierbei handelt es sich um über verschiedene Kompositionen von Kobalt- und Palladiumatomen gemittelte Werte pro Atom. Weitere Angaben über CoPt-Cluster (s. nächsten Abschnitt) können in Ref. [73] gefunden werden.

4.5.2 CoPt auf Fe/Cu(100)

Die Auswertung des Co₂Pt₂-Clusters auf Fe/Cu(100) erwies sich als problematisch. Außerdem ist die Methode der Auswertung wie weiter oben bereits angemerkt schwieriger kontrollierbar. Es lässt sich zumindest mit großer Sicherheit sagen, dass das absolute Spinmoment im Vergleich zu den Clustern auf Ni/Cu(100) größer ist, aber das magnetische Bahnmoment im Vergleich dazu nicht im gleichen Maße größer und damit das Verhältnis der beiden Werte recht klein ist. Tabelle 4.9 zeigt die magnetischen Momente von Co₂Pt₂ zusammen mit der älteren Messung von Co₂ auf Fe/Cu(100). Das magnetische Spinmoment scheint hier noch deutlich höher zu sein als beim Co-Dimer. Das Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten wird kleiner bzw. bleibt etwa gleich. Die größeren Spinmomente der Kobaltcluster auf Fe/Cu(100) könnten in einem Beitrag des magnetischen Dipolterms oder in der stärkeren Austauschwechselwirkung der Fe-Atome begründet sein.

4.5.3 Fazit

Zusammenfassend könnte man anhand von Abbildung 4.19 und der bisherigen Diskussion die vorzunehmende Gewichtung der zu Beginn des Unterkapitels aufgezählten Beiträge an den magnetischen Momenten in der dort angegebenen Reihenfolge vermuten. Auch wenn die Hybridisierung zwischen gleichartigen Atomen recht stark ist, könnte das Substrat durch die Vielzahl von nächsten Nachbarn, die es zur Verfügung stellt, und durch die Vorgabe des interatomaren Abstandes ein wesentliches Fundament für die magnetischen Eigenschaften darstellen. Es gibt die zu erwartenden Verläufe der magnetischen Momente mit der Clustergröße vor, indem es die Stärke der Hybridisierung zwischen den Clusteratomen durch eventuelle Anpassung des interatomaren Abstandes im Cluster steuert. Die Anzahl nächster Nachbarn führt bei einem bestimmten interatomarem Abstand unter Umständen zu mehr oder weniger starken Schwankungen der magnetischen Momente. Die Eigenschaften der Legierungscluster scheinen sich in diesem Fall primär nach den reinen Kobaltclustern mit der gleichen Anzahl an Kobaltatomen (nächsten Nachbarn) zu richten.

4.6 XMCD: Fe-Cluster auf Ni/Cu(100)

In Abbildung 4.21 ist der Vergleich zwischen den Absorptionsspektren eines ultradünnen Eisenfilms auf Cu(100) aus Abschnitt 4.3.1 auf Seite 77 und dem eines Fe₂-Clusters auf Ni/Cu(100) dargestellt. Auf den ersten Blick sehen die Spektren sehr ähnlich aus. Am auffälligsten ist wohl der Unterschied in den Flächen zwischen den Spektren an der L₂-Kante der Absorptionsspektren. Diese Fläche ist bei den Clustern kleiner und führt zu einem größeren Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten und gleichzeitig zu etwas geringeren totalen Werten für die magnetischen Momente pro Lochzustand, da das Verhältnis der Flächen zwischen den beiden Absorptionsspektren (A und B) zu der Gesamtfläche unter den Absorptionskurven (C) im Fall der Cluster etwas kleiner ist (s. Abschnitt 4.1 auf Seite 67). Somit sollte auch das Gesamtmoment etwas kleiner sein:

$$\frac{m_s + m_l}{n_h} = 2/3 \frac{(5|A| + 4B)}{C} \quad (4.6)$$

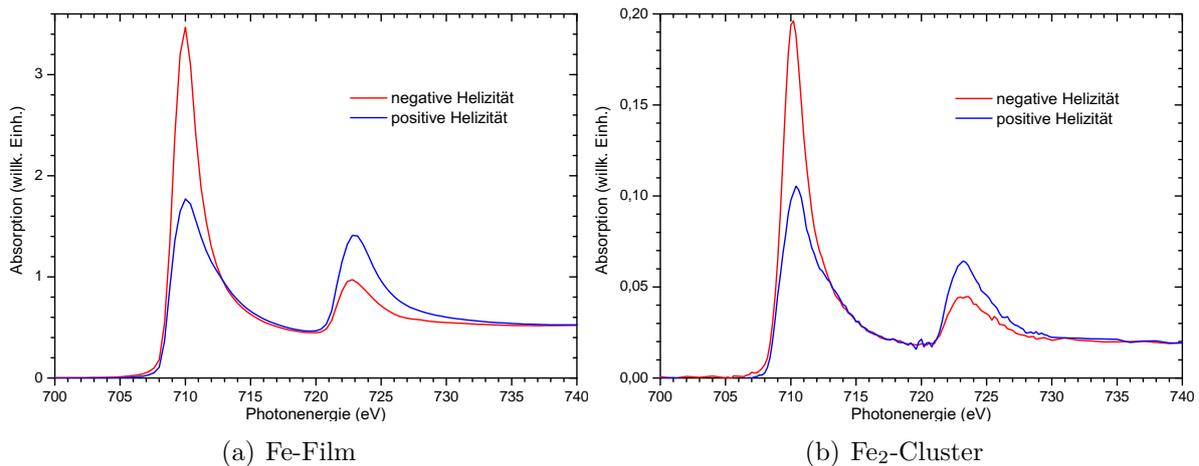


Abbildung 4.21: (a) Absorptionsspektren eines ultradünnen Eisenfilms und (b) eines Fe₂-Clusters nach Untergrundkorrektur.

Insgesamt ist das Absorptionsspektrum der Cluster sehr ähnlich zu dem des Eisenfilms und erinnert eher an ein Festkörperspektrum als an das von einzelnen Atomen. Damit kann man sagen, dass auch hier die Linienform deutlich von der Wechselwirkung mit dem Substrat beeinflusst wird. Allerdings sind die Absorptionslinien der Cluster dennoch etwas schmaler als beim Eisenfilm. Dies lässt sich auch in der differentiellen Absorption in Abbildung 4.22 erkennen, bei der die deutlichsten Abweichungen an der L₃-Kante auf-

treten. Zur Bildung der Ableitungen wurde vorher das Summenspektrum der Eisencluster über das des Eisenfilms gelegt und entsprechend skaliert. Die maximalen Steigungen an der L_3 -Kante sind beim Cluster etwas größer und liegen näher beieinander.

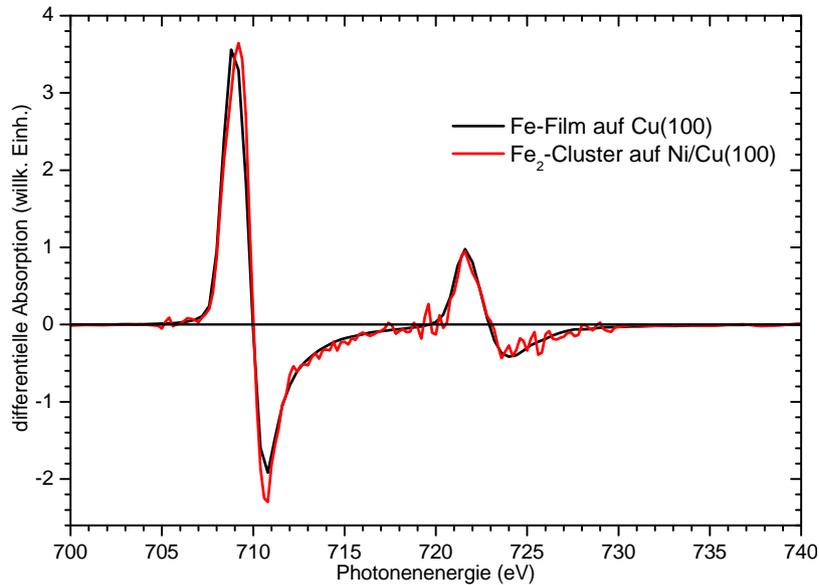


Abbildung 4.22: Vergleich der differentiellen Absorption (summiert über Spektren mit positiver und negativer Helizität) beim Eisenfilm und beim Fe_2 -Cluster.

Im Vergleich zu den Kobaltclustern und den Nickelschichten liegen hier aufgrund der geringeren Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie der $2p$ -Zustände im Eisen die L_3 -Kante und die L_2 -Kante etwas näher zusammen. Die Aufspaltung ist beim Eisenfilm als auch bei den deponierten Fe-Clustern fast gleich (tendenziell eher größer bei den Clustern) und beträgt etwa $13,0\text{ eV}$, wie aus Abbildung 4.22 abzulesen ist. Bei den Kobaltclustern beträgt die Aufspaltung dagegen etwa $15,5\text{ eV}$ und bei den Nickelfilmen sogar $17,5\text{ eV}$. Betrachtet man das XMCD-Spektrum der Eisen-Cluster (s. Abbildung 4.23), so lassen sich keine vom Nickel bekannten „diffusen“ Momente in Form eines negativen XMCD-Signal kurz vor der L_2 -Kante feststellen, jedoch gibt es hier einen kleinen positiven Bereich direkt hinter der L_3 -Kante [26]. In den Asymmetriespektren aus Ref. [34] (vgl. auch Unterkapitel 4.3.1, S. 77) bleibt außerdem der Bereich hinter diesem „Überschwinger“ bis zur L_2 -Kante durchgehend positiv. In unseren Spektren ist dieses Merkmal nicht sonderlich ausgeprägt. Da jedoch auch in anderen Quellen [55] eine generelle Tendenz zur Abnahme dieses Anteils am XMCD-Spektrum mit sinkender Materialmenge bzw. Clustergröße zu beobachten ist, kann das als konform mit anderen Messungen angesehen werden. Insbesondere bei den Legierungsclustern scheint diese Eigenheit des XMCD-Spektrums zu verschwinden.

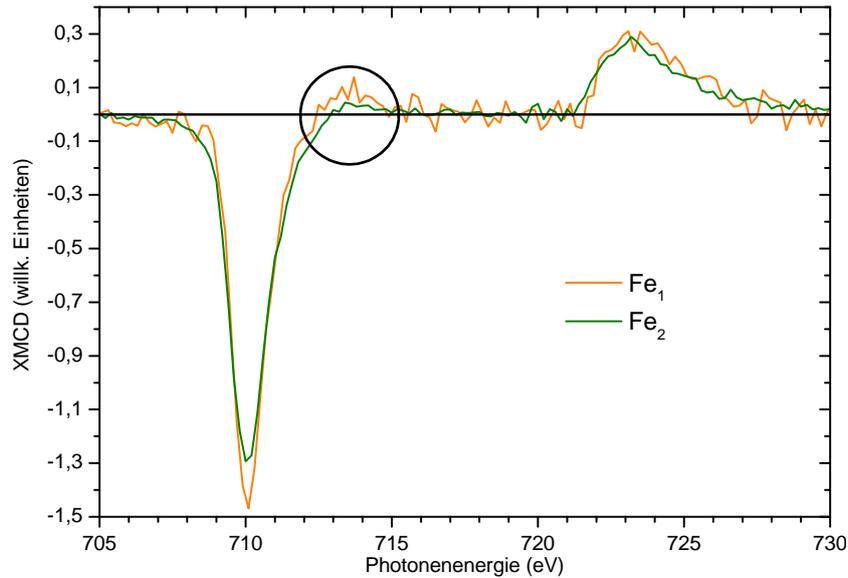


Abbildung 4.23: XMCD-Spektren der Fe₁- und Fe₂-Cluster auf Ni/Cu(100). Der Kreis markiert die Stelle, an der die Spektren kurz hinter der L₃-Kante einen kleinen Bereich mit positivem Signal aufweisen.

In Tabelle 4.11 sind die absoluten Werte der magnetischen Momente pro 3d-Loch¹⁹ für den Eisendimer als auch den Eisenmonomer angegeben. Die Momente der reinen Eisencluster liegen zwischen 0,5 und 0,6 μ_B für das magnetische Spinmoment und bei knapp 0,1 μ_B für das magnetische Bahnmoment. Damit beträgt das Verhältnis der Momente etwa 0,17. Die Werte für den Monomer und den Dimer liegen sehr dicht beieinander und sind im Rahmen der Fehlergrenzen nicht unterscheidbar.

Cluster	m_l (μ_B/n_h)	$m_{s,eff}$ (μ_B/n_h)	$m_l/m_{s,eff}$
Fe ₁	$0,09 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,05$	$0,17 \pm 0,03$
Fe ₂	$0,10 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,03$

Tabelle 4.11: Magnetische Momente der Fe₁- und Fe₂-Cluster auf Ni/Cu(100).

¹⁹Die auf die Anzahl der Löcher bezogene Angabe wird auch hier bei den Ergebnissen der Cluster die gebräuchliche sein, da man aus den Spektren in Abbildung 4.21 aufgrund der stets relativen Intensitäten a priori nur diese extrahieren kann.

4.6.1 Vergleich mit theoretischen Berechnungen

Es wurden mittlerweile zahlreiche Bemühungen zur theoretischen Berechnung physikalischer Eigenschaften von Clustern unternommen. So haben z. B. Mavropoulos et. al. mit „Ab-initio“-Methoden die magnetischen Spinmomente von Fe-Clustern mit einer Größe von 1 bis 9 Atomen auf einer Nickel-Unterlage berechnet [121]. Zum einen zeigen die Rechnungen, dass die Momente der Cluster immer ferromagnetisch an das Substrat koppeln, zum anderen, dass das magnetische Spinmoment mit der Anzahl der vorhandenen Nachbaratome linear abnimmt. Und zwar um $0,17 \mu_B$ pro Atom auf Ni(001) und um $0,16 \mu_B$ pro Atom auf Ni(111) mit jedem hinzukommenden Nachbaratom bei einer maximalen Anzahl von vier (Ni(100)) bzw. sechs (Ni(111)) nächsten Nachbarn. Im Experiment kann man rein prinzipiell einen Trend der magnetischen Spinmomente in Abhängigkeit der Anzahl nächster Nachbaratome nicht nachvollziehen, da die gemessenen magnetischen Momente immer über alle Atome im Cluster gemittelt werden. Bis zum Eisendimer macht dies allerdings keinen Unterschied, jedoch ist eine von Mavropoulos et. al. vorhergesagte Änderung im Spinmoment um lediglich 5 % vom Eisenmonomer zum Eisendimer zu klein, um im Experiment bemerkt zu werden.

Für die magnetischen Momente freier, etwas größerer Eisen-Cluster (9 bis 89 Atome) zeigt sich dagegen in theoretischen Berechnungen kein lineares sondern eher ein „oszillatorisches“ Verhalten der gemittelten magnetischen Spinmomente und insbesondere der Bahnmomente in Abhängigkeit der Atomanzahl im Cluster (Abbildung 4.24). Lediglich die Lochanzahl steigt monoton mit der Anzahl der Atome von 2,89 bis auf 3,44 an und ist damit nicht erkennbar mit den magnetischen Momenten korreliert. Für freie Eisen-Cluster größer als 2 und kleiner als 7 Atome wurde dagegen von Vega et al. eine nahezu konstante Anzahl an d-Elektronen berechnet [177].

Prinzipiell lassen sich qualitative Verläufe aus einer Veröffentlichung von Šipr et al. [179] offensichtlich mit unterschiedlichen Berechnungsmethoden recht gut reproduziert werden, obwohl die absoluten Werte teilweise ziemlich unterschiedlich ausfallen können. Aus XMCD-Daten nach Methode der Summenregeln lassen sich ebenfalls vor allem Trends ablesen [26, 117]. Demnach müssten auch Theorie und Experiment in ähnlicher Weise vergleichbar sein. Dennoch wird bei den allgemein üblichen Methoden der Theorie das orbitale Moment um bis zu 60 % unterschätzt. Deshalb ist die Integration eines sogenannten „OP-Terms“²⁰ in das theoretische Modell vorgeschlagen worden [54, 124]. Obwohl auch damit berechnete Werte für das Bahnmoment tendenziell zu niedrig ausfallen, kommen sie auf diese Weise den experimentellen Werten deutlich näher. Dabei darf

²⁰„OP“ steht für „Orbital Polarization“ und wurde ursprünglich von Brooks vorgeschlagen [29].

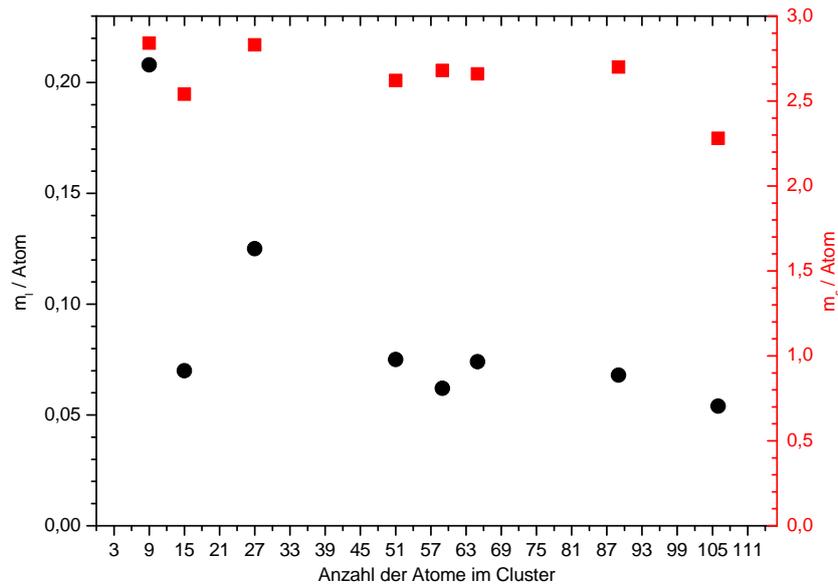


Abbildung 4.24: Berechnete magnetische Spinmomente freier Fe_n -Cluster nach Ref. [179]. Die Unterschiede in den Bahnmomenten sind wesentlich größer und dominieren damit ebenfalls den Verlauf des Verhältnisses von m_l zu m_s .

nicht vergessen werden, dass ebenfalls im Experiment die Bahnmomente teilweise auch eher unterschätzt werden [77]. Berechnungen zum Fe_2 -Cluster auf Nickel von Robles et al. [141] unter Verwendung des „OP-Terms“ liegen mit $0,06 \mu_B$ dennoch weit unter dem in Tabelle 4.11 angegebenen Wert von $0,1 \mu_B$ für m_l .

Für aktuelle Berechnungen zu den Fe-Adatomen und Fe-Dimeren auf Nickel wird ein neuer Ansatz der LSDA-Methode²¹ verwendet, in dem eine Korrektur für die nicht kugelsymmetrischen Wechselwirkungen vorgenommen wird. Weiterhin wurden für den Eisen-Monomer die Einflüsse von 17 und für den Dimer sogar die von 24 weiteren Nickelatomen des Substrats berücksichtigt sowie eine effektive örtliche („on-site“) Coulomb-Wechselwirkung integriert [114]. Damit können die experimentellen Bahnmomente reproduziert werden (s. Tab. 4.12). Weiterhin sind auch die relativen Unterschiede bei den beiden Clustern im Experiment und in der Theorie von Lichtenstein et al. gut übereinstimmend. In diesem Fall sollte laut Theorie kein Trend im Experiment erkennbar sein.

²¹„LSDA“ steht für „Local Spin Density Approximation“.

Fe-Adatom	\mathbf{m}_l (μ_B/n_h)	$\mathbf{m}_{s,\text{eff}}$ (μ_B/n_h)	$\mathbf{m}_l/\mathbf{m}_{s,\text{eff}}$	n_h
Experiment	0,09	0,55	0,17	unbekannt
Theorie	0,102	0,801	0,127	4,12
Fe-Dimer	\mathbf{m}_l [μ_B/n_h]	$\mathbf{m}_{s,\text{eff}}$ [μ_B/n_h]	$\mathbf{m}_l/\mathbf{m}_{s,\text{eff}}$	n_h
Experiment	0,10	0,57	0,18	unbekannt
Theorie	0,105	0,780	0,135	4,09

Tabelle 4.12: Magnetische Momente von Fe-Adatom und Fe-Dimer im Vergleich mit theoretischen Berechnungen aus Ref. [114].

4.6.2 Magnetischer Dipolterm

Dennoch sind die Spinmomente in der Theorie deutlich größer als im Experiment. Eine mögliche Erklärung dafür ist der vermutlich nicht zu vernachlässigende T_z -Term. In den Rechnungen aus Ref. [182] wird gezeigt, dass z. B. der magnetische Dipolterm von kleinen Kobaltclustern auf Gold einen Anteil von über 100 % ausmachen kann und damit sogar die tatsächlichen Verläufe des magnetischen Spinmomentes in Abhängigkeit der Atomanzahl im Cluster invertiert. Bei Eisenclustern auf Nickel ist der Effekt bei weitem kleiner, aber dennoch entscheidend und deutlich größer als bei Kobaltclustern auf Nickel (s. Abschnitt 4.4 auf Seite 88). Außerdem wird in Ref. [182] ein Unterschied des nach den Summenregeln berechneten effektiven Spinmomentes $m_{s,\text{eff}}$ und einem direkt aus der elektronischen Struktur gewonnenen Spinmoment betrachtet. Würde man eine „Korrektur“ hinsichtlich der beiden soeben genannten relativen Unterschiede auf die beiden experimentellen Spinmomente aus Tabelle 4.12 anwenden, käme man auf m_s -Werte, die beim Fe_1 -Cluster um 20 % und beim Fe_2 -Cluster sogar um 33 % größer sind. Dies führt zu magnetischen Spinmomenten von $m_s = 0,66 \mu_B$ (Fe_1) bzw. $m_s = 0,76 \mu_B$ (Fe_2). Vor allem für den Fe_2 -Cluster wäre damit eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit der Theorie erzielt. Diese Zusammenhänge sind in den Grafiken aus Abbildung 4.25 dargestellt.

Verglichen werden hier die magnetischen Bahn- und Spinmomente von Eisenmonomer und Eisendimer auf Nickel aus dieser Arbeit mit den Werten aus zwei unterschiedlichen theoretischen Berechnungen. Für das experimentelle Spinmoment sind auch die beiden bezüglich des magnetischen Dipolterms T_z und bezüglich der Summenregeln „korrigierten“ Werte eingetragen. Das berechnete Bahnmoment für den Fe_2 -Cluster aus Ref. [141] liegt insbesondere ohne Berücksichtigung des „OP“-Term als auch mit Berücksichtigung des Terms weit unterhalb des experimentellen Ergebnisses. Die berechneten m_l -Werte

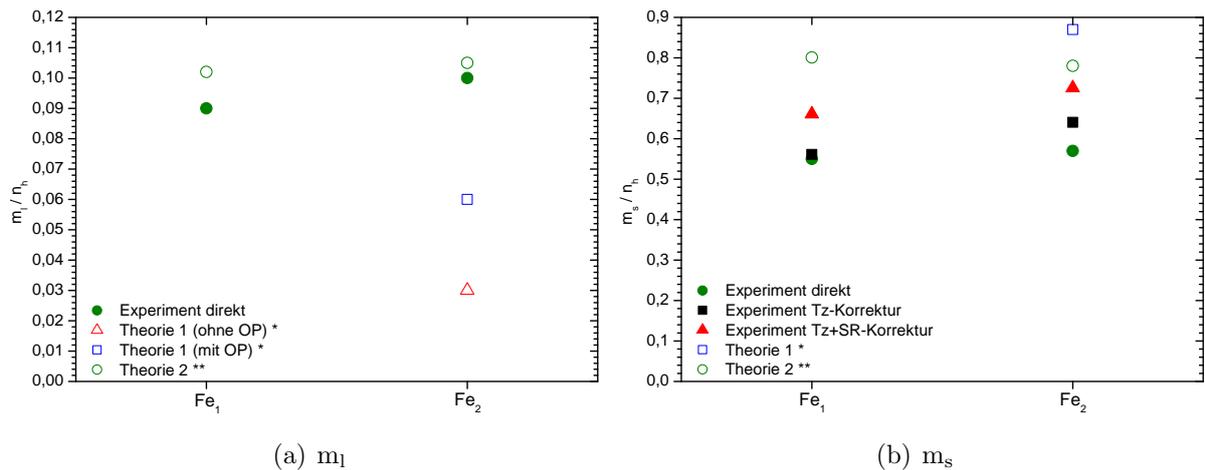


Abbildung 4.25: (a) Magnetische Bahnmomente von Fe-Monomer und Fe-Dimer. Experiment (●), Theorie 1*: Berechnungen nach Ref. [141] ohne Berücksichtigung von „OP“ (△) bzw. mit Berücksichtigung von „OP“ (□) und Theorie 2**: neuere Berechnungen nach Ref. [114] (○). (b) Wie (a) nur diesmal für das magnetische Spinnmoment. Für die direkten Messwerte (●) sind auch die Korrekturen hinsichtlich des T_z -Terms (■) und zusätzlich der Summenregeln (▲) vorgenommen. Weitere Erklärungen: siehe Text.

aus Ref. [114] liegen dagegen nur geringfügig über den experimentellen Bahnmomenten für Fe₁ und Fe₂. Ebenfalls zu den magnetischen Spinnmomenten passen die theoretischen Ergebnisse aus Ref. [114] am besten, wohingegen der m_s -Wert für den Dimer aus Ref. [141] in diesem Fall sehr weit über dem experimentellen Wert liegt. Die Übereinstimmung wird hier allgemein verbessert, wenn man die genannten „Korrekturen“ berücksichtigt. Dennoch ist vor allem das magnetische Spinnmoment des Eisenmonomers deutlich kleiner als der theoretische Wert. Gleichzeitig ist hier der geschätzte Beitrag des T_z -Term nur sehr gering. Eine Überlegung wäre, dass sich beim Monomer die Rauigkeit der Nickeloberfläche in einem anderen Ausmaß bemerkbar macht als z. B. beim Dimer. Allerdings haben die Cluster bei den niedrigen Substrattemperaturen nur sehr wenig kinetisches Potential, um sich spezielle Adsorptionspositionen „auszusuchen“. g

4.6.3 Absolute Momente pro Atom

Bisher ging es lediglich um die magnetischen Momente eines Lochzustandes, da alle magnetischen Momente auf die Anzahl der d-Löcher bezogen sind, welche a priori nicht bekannt ist. Die Theorie liefert dazu jedoch ebenfalls Werte, die bei 4,12 [114] für den

Monomer und bei 3,61 [141] bzw. 4,09 [114] für den Dimer liegen. Dies sind im Vergleich zum Festkörper, bei dem n_h etwa gleich 3,4 ist, stark erhöhte Lochanzahlen. Da ein einzelnes freies Fe-Atom vier d-Löcher besitzt, könnte man an dieser Stelle vermuten, dass Cluster immer erhöhte Lochzahlen besitzen. Dem steht jedoch die zunehmende Delokalisierung der d-Elektronen und damit ein Anstieg der Lochanzahl beim Übergang zum Festkörper gegenüber wie auch schon im entsprechenden Abschnitt über die Kobaltcluster bemerkt wurde. Für deponierte Cluster werden die Lochanzahlen darüber hinaus wesentlich vom Substrat beeinflusst (s. auch Unterkapitel 4.4, S. 88). Weiterhin führt die geringere Koordination der Atome beim Cluster zu einer reduzierten energetischen Breite der d-Zustandsdichte. Bei einer festen relativen Verschiebung der „Spin-up“- und „Spin-Down“-Zustände durch die Austauschwechselwirkung führt dies weiter zu einer stärkeren Besetzungsasymmetrie und nach Gleichung 2.10 auf Seite 29 zu einem erhöhten magnetischen Gesamtmoment.

Multipliziert man die experimentellen magnetischen Momente also quasi den Besetzungsunterschied der Majoritäts- und Minoritätszustände pro d-Lochzustand mit der Anzahl der Löcher aus den theoretischen Berechnungen, erhält man die folgenden Werte in Tabelle 4.13 für das magnetische Gesamtmoment.

Cluster	n_h	M_l (μ_B)	$M_{S,eff}$ (μ_B)	$m_{S,korr}$ (μ_B/n_h)	$M_{S,korr}$ (μ_B)
Fe_1^*	4,12 [114]	0,37	2,27	0,66	2,72
Fe_2^*	4,09 [114]	0,41	2,33	0,76	3,11
Fe_2^{**}	3,61 [141]	0,36	2,06	0,76	2,75

Tabelle 4.13: Magnetische Momente von Fe-Atom und Fe-Dimer. $M_l = m_l n_h$ und $M_{S,eff} = m_{S,eff} n_h$, mit m_l und $m_{S,eff}$ aus Tabelle 4.12 sowie der Lochanzahl in der Spalte „ n_h “; $m_{S,korr}$: magnetische Spinmomente pro 3d-Loch nach Korrektur hinsichtlich des T_z -Terms und der Summenregeln laut Ref. [182] und aus $m_{S,korr}$ resultierende atomare Momente $M_{S,korr} = m_{S,korr} n_h$.

4.6.4 Vergleich mit anderen Literaturwerten

Tabelle 4.14 zeigt eine Übersicht der magnetischen Momente von Festkörpern, dünnen Metallfilmen und auch Clustern im Größenbereich von Nanometern jeweils nach der Größe des Bahn- zu Spin-Verhältnisses sortiert. Ohne Korrekturen entspricht der Wert

System	Herstellung, Substrat etc.	Messart, <i>Theorie</i>	m_l (μ_B/n_h)	m_s (μ_B/n_h)	m_l/m_s
Fe FK [125]	$n_h=3,4$	<i>LSDA</i>	0,013	0,647	0,020
Fe FK [179]	$n_h=3,44$	<i>LSDA</i>	0,016	0,663	0,024
Fe-Film: 50-70 Å [34]	(C_8H_8) _n , ES-Verd.	XMCD	0,025	0,584	0,043
15 ML Fe(110) [18]	W(110), Verd.	XCMD	0,038	0,587	0,064
3,5 ML Fe(001) (diese Arbeit)	Cu(001), Verd.	XCMD	0,07	0,72	0,10
Fe- Cluster/Nanop.: ≈ 4,4 ML [135]	Au(111)	XMCD	0,026	0,600	0,043
≈ 1,7 ML [135]	Au(111)	XMCD	0,032	0,679	0,047
≈ 0,01 ML [135]	Au(111)	XMCD	0,153	0,430	0,356
9,6 nm [97]	Co/W($\bar{1}\bar{1}0$)	XMCD	0,043	0,602	0,072
7,6 nm [97]	Co/W($1\bar{1}0$)	XMCD	0,051	0,621	0,082
6,0 nm [97]	Co/W($1\bar{1}0$)	XMCD	0,058	0,574	0,101
(c) 90 % ML [55]	HOPG	XMCD	0,032	0,547	0,059
(a) 2 % ML [55]	HOPG	XMCD	0,051	0,445	0,115
(b) 9 % ML [55]	HOPG	XMCD	0,064	0,497	0,129

Tabelle 4.14: Literaturwerte für magnetische Momente von Eisen. Ref.[34]: Messungen in Transmission an bcc Eisen-Filmen auf semitransparentem Parylene ((C_8H_8)_n). Ref. [55]: (a) massenselektierte Fe-Cluster mit 2,4 nm Durchmesser und etwa 2% Bedeckung; nicht massenselektierte Fe-Cluster (Medianwert: 3,1 nm Durchmesser) und etwa 9% Bedeckung ((b)) bzw. etwa 90% Bedeckung ((c)). Ref. Ref. [135]: Selbstorganisierte fcc „Fe-dots“ und „Fe-stripes“ durch epitaktisches Wachstum auf oberflächenrekonstruiertem Au(111). Abkürzungen: FK = Festkörper; ES-Verd. = Elektronenstrahlverdampfer; Verd. = Verdampfer.

für das magnetische Spinmoment etwa dem einer ultradünnen Eisenschicht auf Wolfram, die in Tabelle 4.14 unter Ref. [18] zu finden ist. Der Wert direkt darunter für die Eisenschichten auf Cu(100) aus Abschnitt 4.3.1 auf Seite 77 ist um 22% größer und besitzt damit den größten Wert für das magnetische Spinmoment aus Tabelle 4.14. Die kleinsten Werte ergeben sich für Eisen-Nanopartikel mit sehr geringer Bedeckung auf HOPG [55]

und Au(111) [135]. Ansonsten weichen auch die anderen magnetischen Spinmomente in der Tabelle (bis auf wenige Ausnahmen) nicht sehr von den von uns gemessenen Werten ab. Die absoluten atomaren magnetischen Spinmomente (4.13) sind ohne Korrekturen etwa vergleichbar mit Festkörperwerten von $2,20 \mu_B$ bzw. $2,28 \mu_B$ aus Tabelle 4.14 und mit den Korrekturen wesentlich größer als diese.

Die Verhältnisse der Bahn- zu Spinmomente reichen von etwa 0,04 bis 0,13 ebenfalls bei den Nanopartikeln mit geringer Bedeckung auf HOPG und Au(111). Im Allgemeinen zeichnet sich wie erwartet eine Erhöhung des m_l/m_s -Verhältnisses bei Clustern ab, die bei einer Reduzierung der Größe innerhalb der entsprechenden Messreihe weiter zunimmt. Ein besonderer Fall sind dabei die Nanopartikel aus Ref. [135] auf Au(111) bei einer sehr geringen Bedeckung von 0,01 Monolagen. Bei diesen sinkt das Spinmoment im Vergleich zu einer Bedeckung von 1,7 Monolagen doch merklich. Dies könnte eventuell wie bei den Kobaltclustern auf Gold an dem magnetischen Dipolterm liegen (s. Abschnitt 4.6.2, S. 114). Die Bahnmomente der Cluster aus der vorliegenden Arbeit sowie die Verhältnis m_l/m_s sind größer als alle angegebenen Literaturwerte mit Ausnahme eines Ergebnisses aus Ref. [135].

4.6.5 Fazit

Es sind die magnetischen Momente von Eisenmonomeren und -dimeren diskutiert worden. Sie passen hinsichtlich der Erwartungen für kleine Cluster gut zu den Literaturwerten und stimmen vor allem sehr gut mit den Werten aus der Theorie überein. Die magnetischen Spinmomente der Cluster entsprechen in etwa den Festkörperwerten. Unter der Annahme einer möglichen systematischen Abweichung der magnetischen Spinmomente aus den XMCD-Messungen, wie sie in Abschnitt 4.6.2 besprochen wurde, erhält man jedoch deutlich größere Spinmomente. Insbesondere wenn man die von der Theorie berechneten Lochanzahlen aus Abschnitt 4.6.3 betrachtet, kommt man zu sehr großen atomaren Spinmomenten für Eisenmonomere und Eisendimere auf Nickel. Die angenommenen Lochanzahlen für die Eisencluster auf Nickel sind hier im Gegensatz zu dem System von Kobaltclustern auf Nickel wesentlich größer als die Festkörperwerte. Ähnliches scheint für den magnetischen Dipolterm zu gelten, der auch im atomaren Zustand beim Eisen größer ist der von Kobalt (s. Abschnitt 2.1.2, S. 15).

Obwohl die Absorptionsspektren der Cluster auf den ersten Blick recht ähnlich denen der ultradünnen Eisenfilme auf Cu(100) aus Unterkapitel 4.3.1 sind, ist bei den Clustern das magnetische Bahnmoment bzw. das Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten deutlich größer und damit auch wesentlich größer als fast alle Literaturwerte.

4.7 XMCD: FePt-Cluster auf Ni/Cu(100)

Im vorletzten Unterkapitel wurden Eigenschaften der Co-Legierungscluster gezeigt. Da Kobalt als Festkörper in Reinform als auch in Legierungen teilweise sehr unterschiedliche Eigenschaften im Vergleich zum Eisen aufweist (siehe Abschnitt 2.3 auf Seite 21), haben wir ebenfalls mit der Untersuchung von Eisen-Legierungsclustern begonnen.

Bei der Zugabe von Pt-Atomen zu den Eisenclustern erkennt man zwei Trends (s. Tabelle 4.15 und Abbildung 4.26 weiter unten). Zum einen erhöht sich das Spinnmoment und zweitens verringert sich gleichzeitig das Bahnmoment. Dies entspricht bei der ersten Betrachtung eher nicht dem erwarteten Verlauf. Aufgrund der Erhöhung des Bahnmomentes bei CoPt-Clustern [73] und CoPd-Clustern (diese Arbeit) auf Nickel würde man dies vermutlich auch in erster Linie für FePt-Cluster erwarten. Beim Vergleich von Fe₂ mit Fe₂Pt₂ sieht man jedoch eine Verringerung von m_l um 30 %, während m_s um etwas mehr als 12 % steigt. Die größte Erhöhung im Spinnmoment stellt man beim Übergang vom Fe₁- zum Fe₁Pt₁-Cluster fest, wobei letzterer Wert allerdings aus auswertetechnischer Sicht mit einer deutlich größeren Unsicherheit im Vergleich zu den anderen Messwerten behaftet sein sollte.

Cluster	m _l (μ _B /n _h)	m _{s,eff} (μ _B /n _h)	m _l /m _{s,eff}
Fe ₁	0,09 ± 0,02	0,55 ± 0,05	0,17 ± 0,03
Fe ₁ Pt ₁	0,09 ± 0,03	0,68 ± 0,12	0,14 ± 0,04
Fe ₂	0,10 ± 0,02	0,57 ± 0,05	0,18 ± 0,03
Fe ₂ Pt ₁	0,08 ± 0,01	0,65 ± 0,06	0,13 ± 0,02
Fe ₂ Pt ₂	0,07 ± 0,01	0,64 ± 0,06	0,11 ± 0,02

Tabelle 4.15: Magnetische Momente der Fe_mPt_n-Cluster auf Ni/Cu(100).

Bei den Literaturwerte von Eisen-Platin-Systemen in Tabelle 4.16 lässt sich im Vergleich mit denen aus dem entsprechenden Abschnitt über die Eisencluster (Tabelle 4.14, S. 117) vor allem ein etwas größeres Spinnmoment bemerken. Das Verhältnis m_l/m_s ist dagegen bei in etwa vergleichbaren Systemen nur wenig erhöht, wenn nicht sogar teilweise kleiner (vergleiche z. B. Ref. [97], Tabelle 4.14 und Ref. [13], Tabelle 4.16). Im Detail fallen vor allem folgende drei Punkte auf. Erstens ist der niedrigste Wert für das m_l/m_s-Verhältnis von 6,3 nm FePt-Clustern (6,3 nm („fcc“), Ref. [13]) kleiner als alle anderen Werte und auch kleiner als alle gemessenen Werte der reinen Eisencluster in Tabelle 4.14. Zweitens ist das größte m_l/m_s-Verhältnis mit 0,18 für den Eisenmonomer auf Pt(111) [111] nicht größer als das der von uns gemessenen reinen Eisencluster auf Nickel. Und drittens ist

System	Herstellung, Substrat...	Messart, <i>Theorie</i>	m_l (μ_B/n_h)	m_s (μ_B/n_h)	m_l/m_s
FePt-Festkörper:					
Fe _{0,56} Pt _{0,44} [14]	-	XMCD	0,022	0,760	0,029
Fe ₅₀ Pt ₅₀ L1 ₀ [67]	n _h =3,705	<i>LSDA</i>	0,019	0,775	0,025
Fe ₇₅ Pt ₂₅ L1 ₂ [67]	n _h =3,722	<i>LSDA</i>	0,013	0,733	0,018
Fe ₅₀ Pt ₅₀ L1 ₀ [67]	n _h =3,705	<i>SR</i>	0,017	0,681	0,026
Fe ₇₅ Pt ₂₅ L1 ₂ [67]	n _h =3,722	<i>SR</i>	0,014	0,708	0,020
FePt-Filme:					
Pt/Fe _{1ML} /Pt _{1ML} [90]	Pt(001)	XMCD	0,041	0,782	0,053
20 nm Fe ₅₀ Pt ₅₀ L1 ₀ [163]	CG*, DC-MS	XMCD	0,059	0,720	0,082
1 ML Fe [125]	Pt(111)	<i>SKKR</i>	0,027	0,887	0,031
0,79 ML Fe** [125]	Pt(111), ES	XMCD	0,041	0,353**	0,117
1,17 ML Fe _{0,55} Co _{0,45} [125]	Pt(111), ES	XMCD	0,085	0,853	0,100
Fe ₅₀ Pt ₅₀ -Legierung [86]	MBE (525 K)	XMCD	-	0,620	-
FePt-Cluster/Nanop.:					
6,3 nm Fe ₅₀ Pt ₅₀ fcc [13]	am. Kohlenst.	XMCD	0,01	0,67	0,02
6,3 nm Fe ₅₀ Pt ₅₀ L1 ₀ [13]	am. Kohlenst.	XMCD	0,06	0,65	0,09
4,4 nm Fe _{0,56} Pt _{0,44} [14]	Si-Wafer	XMCD	0,02	0,62	0,03
1D Fe-Ketten [87]	Pt(997)	XMCD	0,086	0,880	0,098
0,65 ML Fe [87]	Pt(997)	XMCD	0,065	0,540	0,120
Fe-Adatom [111]	Pt(111)	XMCD	-	-	0,18

Tabelle 4.16: Literaturwerte für magnetische Momente von Eisen in Eisen-Platin-Systemen. *Ref. [163]: Fe₅₀Pt₅₀ (20 nm)/Pt (2 nm)/Cr₉₀Ru₁₀ (30 nm) auf „Corning 7059 Glas“ (CG). **Ref. [125]: Diese Werte wurden aus nicht vollständig gesättigten Hysteresekurven extrapoliert. Abkürzungen: DC-MS = DC Magnetron-Sputtering; SR = Summenregel (Berechnung mit Hilfe theoretisch generierter XMCD-Spektren); am. Kohlenst. = amorpher Kohlenstoff.

das m_l/m_s -Verhältnis offensichtlich sehr stark strukturabhängig. So erhöht sich z. B. das Bahn- zu Spinnmoment-Verhältnis um mehr als 300 % durch eine Umordnung bzw. Rekristallisierung von 6,3 nm großen Nanopartikeln beim Übergang von der fcc- in die L1₀-Phase [13].

Bei den Clustern in der vorliegenden Arbeit kann man aufgrund der geringen Anzahl an Atomen nicht von einer Kristallstruktur sprechen, jedoch ist das Mischungsverhältnis beim Fe₁Pt₁- und beim Fe₂Pt₂-Cluster zumindest das gleiche wie in einer L1₀-Legierung (s. Unterkapitel 2.3 auf Seite 21). Anhand von Tabelle 4.15 lässt sich auch bei unseren FePt-Clustern ein recht großes Spinnmoment feststellen. Jedoch ist das Bahnmoment kleiner als das der reinen Fe-Cluster.

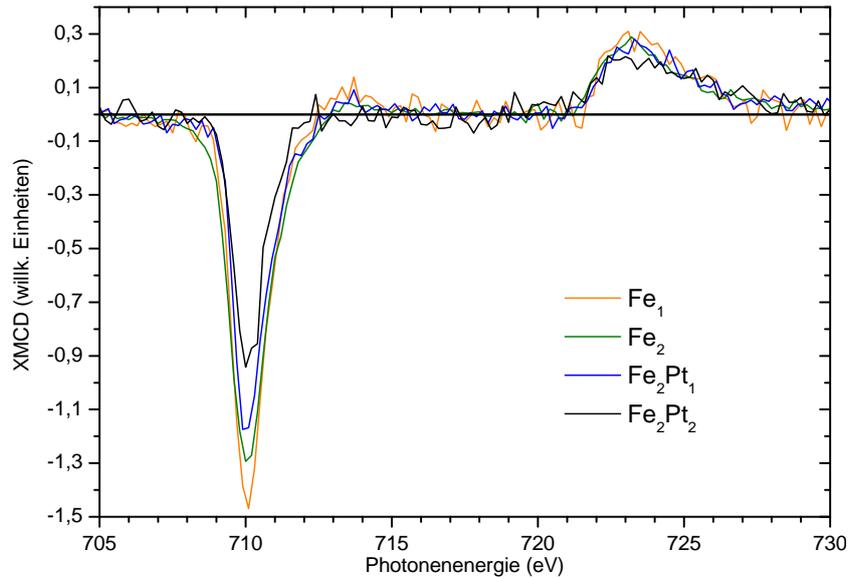


Abbildung 4.26: XMCD-Spektren der Fe_2Pt_1 - und Fe_2Pt_2 -Cluster auf Ni/Cu(100) zum Vergleich mit denen der Fe_1 - und Fe_2 -Cluster.

Die möglichen im nächsten Abschnitt genannten Ursachen hierfür gelten nicht nur für Eisen sondern ganz allgemein z. B. auch für Kobalt.

4.7.1 Mögliche Einflüsse auf das magnetische Bahnmoment

Die Auswirkungen auf das magnetische Bahnmoment bezüglich einer Quantisierungsachse wie z. B. bei den Eisen-Platin-Clustern können vielfältiger Natur sein [172]. Man kann hier zwei Möglichkeiten differenzieren.

Zum einen kann es zu einer Verringerung des absoluten Gesamtbahndrehimpulses $|\vec{L}|$ und damit des mittleren Bahndrehimpulses pro Lochzustand der 3d-Zustände kommen. Dazu muss sich die Besetzung der Zustände ändern bzw. es formen sich neue Hybridzustände mit geänderten Drehimpulsen. Eine Besetzungsänderung kann auftreten, wenn sich die Zustandsdichte nahe der Fermienergie z. B. durch Überlappung von Nachbarorbitalen verbreitert oder verkleinert oder wenn ein Ladungstransfer stattfindet, wodurch sich die Fermienergie verschiebt und letztendlich ebenfalls die Zustandsdichte nahe der Fermienergie ändert. Falls der Betrag des Drehimpulses nicht insgesamt kleiner wird, könnte eine geänderte Richtungsabhängigkeit der Drehimpulsquantisierung auftreten und sich damit die Ausrichtung der Orbitale ändern. Die Quantisierungsachse ist durch die Richtung der Spins gegeben. Es würde in dem Fall die Richtung des Spinmomentes nicht mehr so stark energetisch begünstigt sein, was bedeutet, dass sich die Anisotropie des

Systems ändert. Diese ist, wie in Unterkapitel 2.4 auf Seite 27 gezeigt, proportional zur Spin-Bahn-Wechselwirkung und zur Anisotropie des orbitalen Momentes. Das magnetische Bahnmoment kann also aufgrund einer kleineren Spin-Bahn-Kopplung reduziert werden oder durch eine diesen Effekt begünstigende Änderung in der Ladungsverteilungssymmetrie um das Atom. Eine Symmetrieänderung in der Ladungsverteilung kann wechselseitig über eine Änderung im Ligandenfeld durch die Präsenz anderer Bindungspartner hervorgerufen werden²². Die Größen, die dagegen das magnetische Spinmoment beeinflussen, sind vor allem die Austauschwechselwirkung, die Breite der d-Bänder (s. Unterkapitel 2.4, S. 27) sowie der bereits mehrfach erwähnte magnetische Dipolterm. Anders als beim Bahnmoment tragen im atomaren Zustand die einzelnen Unterzustände der d-Schale bzw. alle Elektronen der d-Schale das gleiche magnetische Spinmoment pro Lochzustand. Deshalb kann sich das Spinmoment pro Lochzustand nicht direkt durch einen Ladungstransfer ändern (s. Abschnitt 2.1.2, S. 15)²³.

4.7.2 Diskussion

Die d-Elektronen des Platins besitzen eine sogar noch größere Spin-Bahn-Kopplungsstärke als die des Palladiums und ebenfalls eine verschwindende Austauschkopplung. Damit lässt sich ein verringertes Bahnmoment bei den Legierungsclustern nicht erklären. Ein Ladungsübergang würde beim Eisen auf atomarer Basis Auswirkungen auf den Bahndrehimpuls und auch den Dipolterm haben können. Die Auswirkung hängt von der anfänglichen Besetzung in den d-Zuständen ab. Diese sollte für die hier untersuchten Eisencluster sehr ähnlich der eines freien Eisenatoms mit vier d-Löchern sein (s. Tabelle 4.13). Nach Tabelle 2.1 auf Seite 17 würde bei einer Verringerung der d-Elektronenanzahl („Elektronenabgabe“) das Bahnmoment kleiner und bei einer Erhöhung der d-Elektronenanzahl größer werden. Der Betrag des magnetischen Dipolterms würde in beiden Fällen sinken. Ein geringer Ladungstransfer vom Platin zum Eisen wird in Ref. [125] für eine Monolage Eisen auf Pt(111) mit 0,06 Elektronen pro Atom angegeben (0,08 Elektronen pro Atom für eine Monolage Kobalt auf Pt(111)). Allerdings sollte die Nickelunterlage bei unserem System hinsichtlich des Ladungstransfers vermutlich eher dem Effekt des Platins entgegenwirken, da die berechnete Lochanzahl für die Cluster auf der Nickelunterlage größer ist als bei freien Atomen (s. Tabelle 4.12, S. 114). Von daher wird dieser Einfluss

²²In bestimmten Fällen kann es sogar vorkommen, dass die Spin-Bahn-Kopplung durch Ligandenfelder invertiert und damit die 3. Hund'sche Regel verletzt wird [68].

²³Dies gilt natürlich nur innerhalb gewisser Grenzen, also z. B. nur wenn die d-Schale nicht nahezu halb gefüllt ist und wenn die oben genannten Größen, die eine Änderung des magnetischen Spinmomentes hervorrufen können, nicht ebenfalls durch den Ladungstransfer beeinflusst werden.

auf m_l und m_s wahrscheinlich nicht sonderlich groß sein. Die Spin-Bahn-Kopplung ist abhängig vom Potentialverlauf, in dem sich die Elektronen befinden (Unterkapitel 2.1, S. 12), könnte also ebenfalls durch einen Ladungstransfer beeinflusst werden. Während die Spin-Bahn-Aufspaltung der 2p-Zustände in etwa durch den Abstand der L_3 - und der L_2 -Absorptionslinie wiedergegeben wird, kann die Spin-Bahn-Kopplung in den 3d-Zuständen experimentell nicht direkt aus den Absorptionsspektren bestimmt werden. Sie kann jedoch das bereits genannte „Branching Ratio“, also den Anteil der Intensität unter der L_3 -Linie zur Gesamtabsorption von L_3 - und L_2 -Linie, beeinflussen [165, 174]. Vergleicht man z. B. das „Branching Ratio“ der Fe_2 - mit dem der Fe_2Pt_2 -Cluster, dann kommt man zu Werten von etwa 0,770 bzw. 0,785. Die Werte sind recht empfindlich von der Wahl der Stufenfunktion und von der Position für die Unterteilung der zwei Absorptionskanten abhängig, welche beim lokalen Minimum des Summenspektrums zwischen den Kanten gewählt wurde. Das Branching Ratio ist damit für die Fe_2Pt_2 -Cluster doch etwas größer. Beide Werte sind in etwa mit dem des Co_1 -Cluster auf Ni/Cu(100) vergleichbar, bei dem ein Verhältnis von 0,767 gefunden wurde. Insgesamt sind die Intensitätsverhältnisse („Branching Ratios“) bei den Clustern deutlich größer als der rein statistische Wert (Verhältnis der jeweiligen Anteile der Unterzustände an der Anzahl der Gesamtzustände) von 2:3 (0,667) und auch noch um einiges größer als bei den Nickelfilmen mit einem Wert von 0,741 (4.3.2, S. 80) oder bei den Eisenfilmen mit einem Wert von 0,732. Die Werte der dünnen Schichten passen vor allem bezüglich der relativen Unterschiede gut zu den Literaturwerten für Festkörper aus Ref. [108] (0,756 für Nickel und 0,750 für Eisen). Dieses Ergebnis unterscheidet sich geringfügig von dem erwarteten theoretischen Verlauf des atomaren „Branching Ratios“, das innerhalb der Serie der 3d-Metalle bei zunehmender Füllung der d-Schale bis zum Eisen stark ansteigt und dann langsam bis zum Kupfer wieder abfällt [165]. Bei den Clustern wird das „Branching Ratio“ aber offensichtlich sehr stark durch z. B. Abschirmeffekte („Screening“-Effekte) beeinflusst (s. Unterkapitel 4.2, S. 73 und Ref. [105]). Von daher könnten auch solche Beiträge den größeren Wert beim Fe_2Pt_2 - im Vergleich zum Fe_2 -Cluster erklären. Dies kann mit dem oben erwähnten Ladungstransfer verknüpft sein. Allerdings ist gleichzeitig keine merkliche Verschiebung der Resonanzposition bei den FePt-Clustern zu erkennen, was oft auch ein Zeichen für „Screening“-Effekte ist.

Außer der Aufhebung von entarteten Zuständen nahe der Fermienergie durch die Spin-Bahn-Kopplung gibt es einen weiteren Beitrag zur magnetischen Anisotropieenergie, der durch anisotrope Ligandenfelder²⁴ bzw. eine anisotrope Bindung zu Liganden verursacht

²⁴Im Festkörper teilweise auch als Kristallfelder bezeichnet.

wird [68]. Im Wesentlichen bleibt somit für die Erklärung des geringeren Bahnmomentes bei den FePt-Clustern der anisotrope Effekt durch die Bindung mit dem Platin an sich. Über die L1₀-FePt-Legierungen ist bekannt, dass sie eine hohe magnetische Anisotropie besitzen [163, 76], was im Allgemeinen mit einem großen orbitalen magnetischen Moment in Verbindung gesetzt wird. Genauer ist es aber der Unterschied des orbitalen magnetischen Momentes, der für die sogenannte magnetokristalline Anisotropieenergie verantwortlich ist (s. Unterkapitel 2.4, S. 27). Weiterhin muss man jedoch bedenken, dass die resultierende Anisotropie prinzipiell von alle Konstituenten zusammen, also auch vom Platin bestimmt wird. Der Betrag des Platins kann dabei sogar ein anderes Vorzeichen besitzen wie z. B. bei einer Monolage Kobalt auf Pt(111) bzw. das gleiche wie bei einer Monolage Eisen auf Pt(111), wobei in diesen Beispielen die magneto-kristalline Gesamtanisotropie positiv bzw. negativ ausfällt [125]. Bei Eisen auf Pt(111) ist der Anteil des Substrats an der Aniotropie besonders groß und absolut etwa um den Faktor 10 größer als bei Co auf Pt(111).

Aus diesen Gründen kann man allein anhand des Bahnmomentes vom Eisenatom keine genauen Aussagen über die tatsächliche Anisotropie machen. Leider waren bei unseren Messungen die Platin-M-Kanten mit mehreren tausend eV Bindungsenergie nicht experimentell zugänglich. Tabelle 4.17 macht einige Angaben über die in den Platinatomen durch die Eisenatome „induzierten“ magnetischen Momente.

System	Herstellung, Substrat	Messart, Theorie	m_l (μ_B)	m_s (μ_B)	m_l/m_s
FePt-Festkörper:					
Fe ₅₀ Pt ₅₀ L1 ₀ -Struktur [67]	$n_h=2,369$	<i>LSDA</i>	0,019	0,139	0,139
Fe ₇₅ Pt ₂₅ L1 ₂ -Struktur [67]	$n_h=2,472$	<i>LSDA</i>	0,029	0,142	0,206
FePt-Film:					
1 ML Fe [125]	Pt(111)	<i>SKKR</i>	0,04	0,19	0,19
1 ML Co [125]	Pt(111)	<i>SKKR</i>	0,05	0,23	0,24
FePt-Nanocluster:					
6,3 nm („fcc“) [13]	am. Kohlenst.	XMCD	0,03	0,24	0,13
6,3 nm („L1 ₀ “) [13]	am. Kohlenst.	XMCD	0,02	0,24	0,08

Tabelle 4.17: Literaturwerte für magnetische (induzierte) Momente von Platin in Eisen-Platin-Systemen. Ref. [125]: Die Angaben beziehen sich auf die atomaren Momente in der obersten Lage des Pt-Substrats direkt unter der ferromagnetischen Monolage. Ref. [13]/[67]: Siehe auch Ref. [13]/[67] in Tabelle 4.16.

Bei den $L1_0$ -FePt-Legierungen trägt die starke Spin-Bahn-Kopplung des Platins entscheidend zur Anisotropie bei (Ref. [86]: $\xi_{Pt} = 0,6 \text{ eV}$ und $\xi_{Fe} = 0,08 \text{ eV}$). Obwohl die induzierten Spinmomente des Platins in Tabelle 4.17 zwar sehr viel kleiner als die Spinmomente der dazugehörigen Eisenatome in Tabelle 4.16 sind, sind die Bahnmomente und die Verhältnisse bis in einem Fall größer. Es fällt insbesondere auf, dass sich der Unterschied der Bahnmomente vom Eisen und vom Platin im Vergleich unterschiedlicher Legierungsstrukturen aus Ref. [13] und Ref. [67] invers verhält, also dass das magnetische Bahnmoment beim Übergang von der $L1_0$ -Struktur zur $L1_2$ -Struktur (Ref. [67]) bzw. beim Übergang von der $L1_0$ -Struktur zur fcc-Struktur (Ref. [13]) auf der Seite des Eisens fällt während es beim Platin steigt (vgl. Tabellen 4.16 (S. 120) und 4.17). Berechnungen in Ref. [67] zu den analogen CoPt-Legierungssystemen zeigten für Kobalt kein inverses Verhalten sondern sogar ein nahezu synchrones Verhalten der Bahnmomente von Kobalt und Platin.

Eisen ist dafür bekannt, ein komplexes Diagramm magnetischer Phasen mit einer starken Abhängigkeit von der strukturellen (lokalen) Umgebung der einzelnen Eisenatome aufzuweisen [87]. An Stufenkanten von Pt(997) kann die Anisotropie bei geringer Bedeckung, wenn der Anteil der Eisenatome direkt an den Stufenkanten mit einer zusätzlichen lateral zur Oberfläche gerichteten Koordination von Eisen- und Platinatomen zunimmt, von „out-of-plane“ zu „in-plane“ kippen [87]. Weiterhin wurde eine signifikant unterschiedliche magnetische Anisotropieenergie eines einzelnen Fe-Adatoms für eine fcc-Position ($3,2 \text{ meV}$) und eine hcp-Position ($0,4 \text{ meV}$) auf einer Pt(111)-Oberfläche berechnet [17]. Insgesamt kann die Anisotropie kleiner 3d-Übergangsmetallcluster theoretisch mit der Größe, Struktur, Bindungslänge aber auch der Besetzung des d-Bandes variieren, wie Pastor et. al. zeigen [137]. Dabei lässt sich grundlegend festhalten, dass bei einer bestehenden starken directionalen Bindung zu einem Liganden, das orbitale Moment senkrecht dazu geschwächt wird, wodurch sich zum Beispiel bei Monolagen von Eisen und Kobalt auf Pt(111) die großen orbitalen Momenten senkrecht zur Oberfläche erklären lassen [125, 184].

Obwohl die letzte Aussage im Prinzip direkt auf unseren Fall übertragbar ist, gilt sie dennoch nicht nur für Eisen-Platin-Cluster sondern auch für die Kobalt-Platin-Cluster, die sich wie bereits gezeigt völlig anders verhalten. Die Betrachtung legt zumindest tendenziell die Erklärung einer Verringerung von m_1 bei den Eisen-Platin-Clustern durch die Anisotropie nahe. Im Gegenzug könnten unter Umständen die orbitalen Momente bei den Kobalt-Platin-Clustern auf Nickel aus demselben Grund kleiner sein als die von Co-Adatomen auf Platin aus Ref. [70] (s. Abbildung 4.19). Dass eine Erhöhung

des Platin-Anteils zu einer weiteren Verringerung von m_1 führt, ist in diesem Zusammenhang aber nur teilweise nachzuvollziehen, da hier im Prinzip die Asymmetrie in der Koordination wieder reduziert werden sollte. Jedoch besteht zum einen immer noch die gleiche Anisotropie bezüglich der Substratoberfläche und senkrecht dazu und weiterhin kann eventuell die zusätzliche Bindung zu einem weiteren Platinatom den beobachteten Effekt verstärken. Genauere Untersuchungen hinsichtlich der geometrischen Anordnung in genau diesem System sind mir nicht bekannt.

Gleichzeitig scheint m_s bei Zugabe eines weiteren Platin-Atoms konstant zu bleiben. Das lässt darauf schließen, dass die beiden Effekte nicht miteinander verknüpft sind oder eine Sättigung des Einflusses auf m_s eintritt. Der erhöhte Wert des magnetischen Spinmomentes konnte wie bereits gezeigt als konsistent mit der Literatur angesehen werden. Jedoch kann nicht von vornherein davon ausgegangen werden, dass die Ursachen dieselben sind. Wie weiter oben beschrieben wurde, könnte eine geringere Hybridisierung aufgrund von größeren Atomabständen im Vergleich zum Festkörper, wie sie für alle kleineren Bindungspartner in einer diatomaren Kristallstruktur realisiert werden können, zu einem größeren Spinmomenten führen. Für unser System würde ein entsprechender Effekt erzielt werden, wenn die Eisenatome durch die Bindung zu den Platinatomen von der Nickeloberfläche „abgehoben“ werden also sich von dieser entfernen, was aber durchaus denkbar ist. Darüber hinaus kann vermutlich die Austauschkopplung der Cluster zur Nickelschicht effektiv verhindern, dass das magnetische Spinmoment zusammen mit dem Bahnmoment reduziert wird.

Falls die Änderung von m_s im Wesentlichen dem magnetischen Dipolterm zugeschrieben werden kann, dann kann man einen Beitrag der Spinanisotropie zur magnetischen Anisotropie in Betracht ziehen. Bei den 3d-Metallen sollte dieser allerdings aufgrund des recht kleinen Wertes von ξ nur etwa 10 % der Anisotropieenergie des orbitalen Momentes ausmachen [172], könnte jedoch für die induzierten Momente der Platinatome eine große Rolle spielen. Obwohl für einen fcc-Eisenfestkörper die Existenz eines vollständig gefüllten Majoritätsbandes nicht zutrifft, legt die Abbildung 4.16 auf Seite 97 nahe, dass in dem speziellen System von Eisenclustern auf Nickel diese Annahme jedoch gerechtfertigt ist. Damit sollte das Näherungsmodell von Bruno (Gleichung 2.12, S. 32) für die Beschreibung der magnetischen Anisotropie zutreffen. Diese müsste wie bereits erwähnt z. B. aus winkelabhängigen Messungen bestimmt werden.

4.7.3 Fazit

Obwohl aufgrund der sehr komplexen Zusammenhänge vermutlich mehrere Effekte zu dem beobachteten Ergebnis beitragen, könnte eine leichte Kippung der Orbitale aufgrund der Hybridisierung zu einer Reduzierung der orbitalen Momente beitragen, obwohl die Anisotropieenergien einzelner Eisenatome [22] immer noch recht klein selbst gegenüber der Spin-Bahn-Kopplung in den 3d-Übergangsmetallen ist. Es wäre daher denkbar, dass die Anisotropieenergien der FePt-Cluster auf Nickel auch recht groß sind. Durch die Hybridisierung mit dem Platin würde sich unter Umständen auch der erhöhte Wert für m_s durch eine Reduktion des T_z -Terms erklären lassen, der im Vergleich zum Kobalt sowohl im atomaren Zustand ($-2 \mu_B$ pro Atom bzw. $-1 \mu_B$ pro Atom bei Kobalt) als auch bei den Clustern auf Nickel [182] im Fall von Eisen größer ist. Bei einem weiteren Vergleich von Kobalt-Platin- und Eisen-Platin-Clustern fällt auf, dass beim Co_2Pt_2 -Cluster auf Eisen keine Erhöhung des m_l/m_s -Verhältnisses im Vergleich zum Co_2 -Cluster auf Eisen festgestellt werden konnte (s. Tabelle 4.9, S. 101). Zum einen könnte ein geringerer Effekt auf die magnetischen Momente von Kobaltclustern auf Eisen bei Zugabe von Platinatomen in einer starken Hybridisierung mit dem Substrat begründet sein (s. z. B. Ref. [131]). Andererseits ist es ein typisches Merkmal einer Hybridisierung, dass sich die Zustandsdichten der beiden Bindungspartner aneinander angleichen [68]. Damit wäre die Zustandsdichte der Kobaltcluster auf Fe/Cu(100) der des Eisens sicherlich ähnlicher als z. B. Kobaltcluster auf Ni/Cu(100). Insofern könnte sich die Abnahme des m_l/m_s -Verhältnisses beim Co_2Pt_2 - und beim Fe_2Pt_2 -Cluster im Bezug auf die unlegierten Cluster als Analogie herausstellen. Dennoch bleibt die genaue Ursache vor allem für die Reduzierung des magnetischen Bahnmomentes bei Zugabe von Platinatomen ungewiss. Hierfür bedarf es weiterer Untersuchungen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die magnetischen Momente von Kobalt- und Eisenatomen in kleinen deponierten reinen sowie legierten Clustern mit bis zu vier Atomen wurden untersucht. Die massenselektierten Cluster wurden mit einer Bedeckung von etwa 3% einer Monolage in situ auf senkrecht zur Probenoberfläche magnetisierten ultradünnen Nickelfilmen bzw. Eisenfilmen auf Cu(100)-Kristallen präpariert. Dadurch wird eine permanente Magnetisierung der Cluster durch ferromagnetische Austauschkopplung an das Substrat ebenfalls senkrecht zur Probenoberfläche erreicht. Die Mobilität und Reaktivität der Cluster wird durch tiefe Temperaturen mit Hilfe von Heliumkühlung unter UHV-Bedingungen in der Messkammer minimiert. An den Clustern wurden auf diese Weise Absorptionsmessungen mit rechtszirkular und linkszirkular polarisierter Röntgenstrahlung unter senkrechtem Einfall durchgeführt. In dieser Messgeometrie sowie durch die Elementsensitivität der Röntgenstrahlung und die Oberflächensensitivität der Messmethode des „Total Electron Yield“ (TEY) wird das XMCD-Signal der Cluster, das aus den Absorptionsspektren gewonnen wird, maximiert. Aus den XMCD-Spektren werden wiederum die magnetischen Momente der Cluster mit Hilfe der Summenregeln [164, 33] für Röntgenabsorptionsmessungen extrahiert.

Die Spinmomente pro Lochzustand der reinen Cluster sind ähnlich denen der Festkörper. Aufgrund der reduzierten Koordination der Clusteratome lässt sich jedoch bei allen Clustern ein recht großes orbitales Moment feststellen. Dieses ist bei den reinen Kobaltclustern etwa drei- bis viermal so groß und bei den Eisenclustern sogar etwa 5-mal so groß wie beim Festkörper, beträgt aber dennoch nur etwa die Hälfte bis etwa $2/3$ des Wertes der Kobaltcluster. Bei Messungen an den reinen Kobaltclustern wurde weiterhin eine nicht-lineare Abhängigkeit der magnetischen Bahnmomente von der Anzahl der Atome im Cluster beobachtet, während in anderen Experimenten zu deponierten Clustern als auch in vielen theoretischen meist ein monotonen Verhalten gefunden wird. Einen sehr großen Einfluss auf generelle Abhängigkeiten der magnetischen Momente von der Anzahl der Atome im Cluster scheinen hierbei offensichtlich geometrische Aspekte wie z. B. die Abstände der einzelnen Atome zueinander zu haben.

Die Legierung von Kobaltclustern mit einem Palladiumatom führt zu einem relativen Anstieg des Bahnmomentes im Bezug auf die Bahnmomente der reinen Cluster bzw. des Verhältnisses von Bahn- zu Spinmomenten in diesen Clustern. Ein Vergleich mit den Ergebnissen von CoPt-Clustern legt eine Skalierung des Effektes mit der Größe der Spin-Bahn-Kopplungskonstante des Liganden (Pd, Pt) nahe.

Bei den Eisenclustern sind die magnetischen Bahnmomente kleiner als bei den Kobaltclustern während die Spinmomente etwa gleich bzw. geringfügig größer sind, so dass bei diesen auch das m_l/m_s -Verhältnis kleiner ist. Zwischen dem Eisenmonomer und dem Eisendimer auf Nickel wurde kein Unterschied festgestellt. Ältere Berechnungen ohne Berücksichtigung des „Orbital Polarization“-Terms ergaben im Allgemeinen viel kleinere magnetische Bahnmomente aber dafür viel größere magnetische Spinmomente. Neuere Berechnungen unter Berücksichtigung der nicht kugelsymmetrischen Wechselwirkungen der Elektronen zeigen dagegen beim Eisenmonomer und beim Eisendimer nahezu die gleichen relativen Änderungen als auch die gleichen orbitalen Momente im Vergleich zu den Ergebnissen in dieser Arbeit. Dafür sind die magnetischen Spinmomente immer noch etwas größer. Als eine mögliche Ursache für die kleineren magnetischen Spinmomente der reinen Eisencluster im Experiment wird der magnetische Dipolterm vermutet. Nach theoretischen Vorhersagen sollte dieser in unserem System zumindest für den Eisendimer eine große Rolle spielen und könnte die Abweichungen teilweise erklären.

Bei den Eisen-Platin-Legierungsclustern wurde eine Reduzierung des Bahnmomentes im Vergleich zu den reinen Eisenclustern bei gleichzeitig erhöhten Spinmomenten beobachtet. Zugabe eines zweiten Platinatoms zum Eisendimer schien im wesentlichen zu einem stärkeren Effekt auf das magnetische Bahnmoment im Vergleich zum Fe_2Pt_1 -Cluster zu führen. Sowohl für die Änderung des Spin- als auch des Bahnmomentes könnten Anisotropieeffekte verantwortlich sein. Bei den Spinmomenten würden sich diese in geänderten Beiträgen des magnetischen Dipolterms bemerkbar machen, während die Bahnmomente eine nicht zu vernachlässigende Komponente senkrecht zum Spinmoment aufweisen würden. Eine direkte Kopplung dieser Effekte kann jedoch nicht bestätigt werden, was aufgrund der recht kleinen Spin-Bahn-Kopplung in den d-Zuständen jedoch auch nicht erwartet wird [172]. Die Ergebnisse der Eisen-Platin-Cluster auf Nickel deuten eventuell auf eine gewisse Analogie zum Co_2Pt_2 -Cluster auf Eisen hin, der ein sehr großes magnetisches Spinmoment zeigte, während das m_l/m_s -Verhältnis geringer als bei allen reinen Kobaltclustern auf Ni/Cu(100) bzw. geringer als beim Co_2 -Cluster auf Eisen aus einer früheren Arbeit ausfiel.

Insbesondere bei den Eisenclustern ist in den theoretischen Berechnungen die Anzahl

der d-Löcher gegenüber dem Festkörper deutlich erhöht, so dass sich zusammen mit den Korrekturen der magnetischen Spinmomente bezüglich des magnetischen Dipolterms wesentlich größere absolute (bzw. totale) Momente pro Atom im Vergleich zum Festkörper ergeben. Aufgrund der theoretischen Berechnungen zu den Kobaltclustern auf Nickel scheint bei diesen dagegen sowohl die Abweichung der Lochanzahl zu Festkörperwerten als auch der magnetische Dipolterm eine geringere Rolle zu spielen. Zusammen mit den geringeren Bahnmomenten bei den Eisenclustern im Vergleich zu den Kobaltclustern entspricht dies den Erwartungen aufgrund eines Vergleiches der magnetischen Terme in den Grundzuständen von freien Eisen- und Kobaltatomen.

Da sich herausgestellt hat, dass selbst bei der theoretischen Beschreibung des Magnetismus einzelner Atome auf Oberflächen noch einige Fragen ungeklärt sind, könnten die Eigenschaften der hier untersuchten reinen Cluster dazu wichtige Richtlinien vorgeben und die Eigenschaften der Legierungscluster Ideen für die Wechselwirkungen innerhalb der Cluster aufwerfen, so dass insgesamt ein besseres Verständnis derartiger Systeme möglich wird.

Zum vollständigen Verständnis der bisher beobachteten Eigenheiten von niederdimensionalen Systemen wie z. B. Clustern auf Oberflächen sind zum einen wohl ein tieferes Verständnis für die einzelnen Mechanismen als auch weitere Untersuchungen für einen größeren Überblick notwendig.

Während es bei den theoretischen Berechnungen im Wesentlichen um die Verwendung eines möglichst zweckmäßigen Modells zur Berechnung geht, bei denen geeignete Näherungen vorgenommen werden, sind beim Experiment die wichtigen Parameter recht genau bestimmt jedoch einige Gegebenheiten nicht wirklich exakt bekannt. So können wir z. B. direkt aus dem Experiment auch keine genauen Angaben über die für die theoretischen Berechnungen so wichtigen geometrischen Charakteristika unserer Cluster machen. Ein experimenteller Ansatz zu deren Untersuchung wären sicherlich Messungen von deponierten Clustern mittels rastertunnelspektroskopischen Methoden. Dennoch sind zum einen auch solche Messungen teilweise schwer zu interpretieren und zum anderen wäre die Realisierung sehr aufwändig. Möglicherweise könnten jedoch in den Anlagen anderer Experimentatoren zu den unsrigen Systemen vergleichbare Proben untersucht werden, so dass sich auf diese Weise ergänzende Informationen gewinnen lassen.

Außer einer besseren Kenntnis über die geometrischen Eigenschaften der Cluster wäre es wünschenswert, wenn man die Unterschiede in den Wechselwirkungen innerhalb des Clusters und der des Clusters mit dem Substrat genauer analysieren könnte. Ein Co_2Pt_2 -Cluster auf Eisen zeigte ebenso wie andere Kobalt-Platin-Cluster auf Eisen [73] und wie

die FePt-Cluster ein recht geringes m_1/m_s -Verhältnis im Gegensatz zu dem Co_2Pt_1 -Cluster auf Nickel aus einer früheren Arbeit. Weiterhin wurde der Co-Monomer bereits auf einer Eisenunterlage und auf einer Nickelunterlage gemessen. Für das Verständnis und die Deutung der bisherigen XMCD-Messungen wäre in diesem Hinblick zum Beispiel die Untersuchung eines Fe_1Co_1 -Legierungsclusters auf Nickel sehr aufschlussreich. Das größte Problem hierbei wäre die Massenselektion, da die Massen von Eisen (ca. 56 u) und Co (ca. 59 u) sehr nahe beieinander liegen. Bei der Trennung der $^{112}\text{Fe}_2$ -, $^{115}\text{Fe}_1\text{Co}_1$ - und $^{118}\text{Co}_2$ -Cluster ist die Situation jedoch ähnlich wie bei den Cu_2 -Isotopen $^{126}\text{Cu}_2$, $^{128}\text{Cu}_2$ und $^{130}\text{Cu}_2$, die mit diesem Experiment unter optimierten Bedingungen ebenfalls (annähernd) separiert werden konnten [103]. Eine Verbesserung der Auflösung ist wie in Abschnitt 3.3 (S. 61) erwähnt nochmals durch die Wahl einer höheren Beschleunigungsspannung möglich. Die relativen Intensitäten der Fe_2 -, Co_2 - und Fe_1Co_1 -Cluster im Massenspektrum und damit auch deren Überlappung werden aber ebenfalls von den jeweiligen „Clusteryields“ abhängen. Ist man in der Lage, einen Fe_1Co_1 -Cluster selektiv zu deponieren, kann man zum einen zwei Messungen (Eisen und Kobalt) gleich an einem Cluster durchführen und zum anderen bekommt man wichtige Informationen über die Unterschiede der Wechselwirkungen des Clusters zum Substrat und innerhalb des Clusters selbst zwischen seinen einzelnen Konstituenten. Die wesentliche Frage wird dabei sein, ob sich die magnetischen Momente des Kobaltatoms im Fe_1Co_1 -Cluster auf Ni/Cu(100) eher wie ein Kobaltmonomer auf Ni/Cu(100) oder wie derjenige auf Fe/Cu(100) verhalten. Analoge Zusammenhänge könnte man auch für das Eisenatom im Kobalt-Eisen-Mischcluster überprüfen¹.

Zur genaueren Untersuchung unserer Clusterproben hinsichtlich der Anisotropien für das magnetische Spinmoment in Form des magnetischen Dipolterms als auch der Anisotropie des magnetischen Bahnmomentes, die zur magnetokristallinen Anisotropieenergie führt, sind Messungen unter anderen Einfallswinkeln nötig. Mit einem Einfallswinkel der Röntgenstrahlung von 90° zur Magnetisierung kann die transversale Komponente des Spins und des Bahnmomentes gemessen werden [172, 52]. Da eine derartige transversale Messgeometrie oder Messungen mit unterschiedlichen Ausrichtungen der Magnetisierung mit dem hier verwendeten Experiment nicht unmittelbar realisierbar sind, könnten solche Messungen alternativ mit einem neuerem Experiment, das sich bereits im Aufbau befindet und einen Hochfeldmagneten zur Magnetisierung der Cluster verwendet, durchgeführt werden.

¹Auch für eine Fe_xCo_y -Monolage auf Pt(111) wurden bereits interessante Phänomene wie z. B. eine starke Abhängigkeit des orbitalen Momentes und der magnetischen Anisotropie von der Zusammensetzung der Monolage entdeckt [125].

Das in dieser Arbeit verwendete und beschriebene Experiment wäre eine gute Ergänzung zum neueren Experiment zur weiteren Untersuchung von Clustern auf magnetischen Substraten. Stetige Weiterentwicklungen am Experiment helfen dabei, dieses effektiver zu gestalten. Weiterhin werden mit dem Betrieb des Petra III-Speicherrings künftig auch Messungen hier am Desy möglich sein. Darüber hinaus ergibt sich daraus der Vorteil, dass aufgrund des erweiterten Energiebereiches der Röntgenstrahlung bei Petra III dann auch Möglichkeit der Anregung weiterer Absorptionskanten zum Beispiel von Platin verfügbar sein wird.

Literaturverzeichnis

- [1] *Spin-orbit-influenced spectroscopies of magnetic solids : proceedings of an international workshop, held at Herrsching, Germany, April 20 - 23*, Berlin [u.a.], 1996. Springer.
- [2] *Catalysis by metals : Les Houches school, March 19 - 29, 1996*, Berlin [u.a.], 1997. Springer [u.a.].
- [3] *Magnetische Schichtsysteme in Forschung und Anwendung : Vorlesungsmanuskripte des 30. IFF-Ferienkurses ; vom 1. bis 12. März 1999 im Forschungszentrum Jülich*, Jülich, 1999. Forschungszentrum, Zentralbibliothek.
- [4] *X-ray data booklet*. Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, Calif., 2. ed edition, 2001.
- [5] *Magnetism goes Nano : electron correlations, spin transport, molecular magnetism ; lecture manuscripts of the 36th spring school of the Institute of Solid State Research, 14 - 25 February 2005*, Jülich, 2005. Forschungszentrum, Zentralbibliothek.
- [6] L. A. Afanasye, G. A. Bolotin, and M. M. Noskov. Magneto-optical Measurements As A Source of Information On Electronic Structure of Ferromagnetic Nickel. *Physics of Metals and Metallography*, 22(6):25–&, 1966.
- [7] L. Allen, M. W. Beijersbergen, R. J. C. Spreeuw, and J. P. Woerdman. Orbital angular momentum of light and the transformation of Laguerre-Gaussian laser modes. *Phys. Rev. A*, 45(11):8185–, June 1992.
- [8] K. Amemiya, S. Kitagawa, D. Matsumura, H. Abe, T. Ohta, and T. Yokoyama. Direct observation of magnetic depth profiles of thin Fe films on Cu(100) and Ni/Cu(100) with the depth-resolved x-ray magnetic circular dichroism. *Applied Physics Letters*, 84(6):936–938, 2004.

- [9] 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. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(5):S561, 2003.
- [10] P. W. Anderson. Localized Magnetic States in Metals. *Phys. Rev.*, 124(1):41–, Oct. 1961.
- [11] C. Andersson, B. Sanyal, O. Eriksson, L. Nordström, O. Karis, D. Arvanitis, T. Konishi, E. Holub-Krappe, and J. H. Dunn. Influence of Ligand States on the Relationship between Orbital Moment and Magnetocrystalline Anisotropy. *Phys. Rev. Lett.*, 99(17):177207–, Oct. 2007.
- [12] A. Ankudinov and J. J. Rehr. Sum rules for polarization-dependent x-ray absorption. *Phys. Rev. B*, 51(2):1282–, Jan. 1995.
- [13] C. Antoniak, J. Lindner, M. Spasova, D. Sudfeld, M. Acet, M. Farle, K. Fauth, U. Wiedwald, H. G. Boyen, P. Ziemann, F. Wilhelm, A. Rogalev, and S. H. Sun. Enhanced orbital magnetism in Fe₅₀Pt₅₀ nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 97(11):117201, Sept. 2006.
- [14] C. Antoniak, M. Spasova, A. Trunova, K. Fauth, F. Wilhelm, A. Rogalev, J. Minar, H. Ebert, M. Farle, and H. Wende. Inhomogeneous alloying in FePt nanoparticles as a reason for reduced magnetic moments. *Journal of Physics-condensed Matter*, 21(33):336002, Aug. 2009.
- [15] K. Baberschke. The magnetism of nickel monolayers. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 62(5):417–427, May 1996.
- [16] B. Bakar and L. F. Lemmens. Blocking temperature in magnetic nanoclusters. *Phys. Rev. E*, 71(4):046109–, Apr. 2005.
- [17] T. Balashov, T. Schuh, A. F. Takács, A. Ernst, S. Ostanin, J. Henk, I. Mertig, P. Bruno, T. Miyamachi, S. Suga, and W. Wulfhekel. Magnetic Anisotropy and Magnetization Dynamics of Individual Atoms and Clusters of Fe and Co on Pt(111). *Phys. Rev. Lett.*, 102(25):257203–, June 2009.
- [18] J. Bansmann, M. Getzlaff, A. Kleibert, F. Bulut, R. Gebhardt, and K. Meiwes-Broer. Mass-filtered cobalt clusters in contact with epitaxially ordered metal surfaces. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 82(1):73–79, Jan. 2006.

- [19] A. Benninghoven, F. G. Rüdener, and H. W. Werner. *Secondary ion mass spectrometry : basic concepts, instrumental aspects, applications and trends*. Chemical analysis ; 86. Wiley, New York, NY [u.a.], 1987. Literaturverz. S. 1125 - 1216.
- [20] S. Bergmann. *Vielteilchen-Systeme*. Lehrbuch der Experimentalphysik / zum Gebrauch bei akademischen Vorlesungen und zum Selbststudium ; Bd. 5. de Gruyter, Berlin [u.a.], 1992. Spätere Aufl. u.d.T.: Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten.
- [21] P. Bloński and J. Hafner. Density-functional theory of the magnetic anisotropy of nanostructures: an assessment of different approximations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(42):426001–, 2009.
- [22] P. Bloński, A. Lehnert, S. Dennler, S. Rusponi, M. Etzkorn, G. Moulas, P. Bencok, P. Gambardella, H. Brune, and J. Hafner. Magnetocrystalline anisotropy energy of Co and Fe adatoms on the (111) surfaces of Pd and Rh. *Phys. Rev. B*, 81(10):104426–, Mar. 2010.
- [23] M. Bode. Spin-polarized scanning tunnelling microscopy. *Reports on Progress in Physics*, 66(4):523–, 2003.
- [24] C. Boeglin, E. Beaupaire, V. Halte, V. Lopez-Flores, C. Stamm, N. Pontius, H. A. Durr, and J.-Y. Bigot. Distinguishing the ultrafast dynamics of spin and orbital moments in solids. *Nature*, 465(7297):458–461, May 2010.
- [25] N. Bohr. *Das Bohrsche Atommodell*. Dokumente der Naturwissenschaft : Abteilung Physik ; 5. Battenberg, Stuttgart, 1964. Lizenz d. Verl. Vieweg, Braunschweig.
- [26] W. L. Brien and B. P. Tonner. Orbital and spin sum rules in x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. B*, 50(17):12672–12681, Nov 1994.
- [27] K. Bromann, H. Brune, C. Felix, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet, and K. Kern. Hard and soft landing of mass selected Ag clusters on Pt(111). *Surface Science*, 377-379:1051–1055, Apr. 1997.
- [28] K. Bromann, C. Felix, H. Brune, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet, and K. Kern. Controlled deposition of size-selected silver nanoclusters. *Science*, 274(5289):956–958, Nov. 1996.
- [29] M. S. S. Brooks. Calculated ground state properties of light actinide metals and their compounds. *Physica B+C*, 130(1-3):6–12, May 1985.

- [30] C. Brouder. Angular dependence of X-ray absorption spectra. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(3):701, 1990.
- [31] P. Bruno. Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magneto-crystalline anisotropy of transition-metal monolayers. *Phys. Rev. B*, 39(1):865–, Jan. 1989.
- [32] J. P. Bucher, D. C. Douglass, and L. A. Bloomfield. Magnetic properties of free cobalt clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 66(23):3052–, June 1991.
- [33] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.*, 70(5):694–697, Feb 1993.
- [34] 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):152–155, Jul 1995.
- [35] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti. Soft-X-Ray Magnetic Circular-Dichroism At The $L_{2,3}$ Edges Of Nickel. *Physical Review B*, 42(11):7262–7265, Oct. 1990.
- [36] C. T. Chen, N. V. Smith, and F. Sette. Exchange, spin-orbit, and correlation effects in the soft-x-ray magnetic-circular-dichroism spectrum of nickel. *Phys. Rev. B*, 43(8):6785–, Mar. 1991.
- [37] E. Clementi and D. L. Raimondi. Atomic Screening Constants from SCF Functions. *J. Chem. Phys.*, 38(11):2686–2689, June 1963.
- [38] E. Clementi, D. L. Raimondi, and W. P. Reinhardt. Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons. *J. Chem. Phys.*, 47(4):1300–1307, Aug. 1967.
- [39] A. J. Cox, J. G. Louderback, S. E. Apsel, and L. A. Bloomfield. Magnetism in 4d-transition metal clusters. *Phys. Rev. B*, 49(17):12295–, May 1994.
- [40] J. P. Crocombette, B. T. Thole, and F. Jollet. The importance of the magnetic dipole term in magneto-circular x-ray absorption dichroism for 3d transition metal compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(22):4095–, 1996.

- [41] P. J. Cumpson and M. P. Seah. Elastic Scattering Corrections in AES and XPS. II. Estimating Attenuation Lengths and Conditions Required for their Valid Use in Overlayer/Substrate Experiments. *Surface And Interface Analysis*, 25(6):430–446, June 1997.
- [42] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky. 2p x-ray absorption of 3d transition-metal compounds: An atomic multiplet description including the crystal field. *Phys. Rev. B*, 42(9):5459–, Sept. 1990.
- [43] W. A. de Heer. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.*, 65(3):611–, July 1993.
- [44] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3 : Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [45] 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. *Surface Science*, 454-456:930–935, May 2000.
- [46] S. S. Dhesi, H. A. Dürr, E. Dudzik, G. v. d. Laan, and N. B. Brookes. Magnetism and electron redistribution effects at Ni/Co interfaces. *Phys. Rev. B*, 61(10):6866–, Mar. 2000.
- [47] S. S. Dhesi, H. A. Dürr, G. van der Laan, E. Dudzik, and N. B. Brookes. Electronic and magnetic structure of thin Ni films on Co/Cu(001). *Phys. Rev. B*, 60(18):12852–, Nov. 1999.
- [48] P. A. M. Dirac. The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 114(767):243–265, 1927.
- [49] J. H. Dunn, D. Arvanitis, and N. Mårtensson. Magnetism of thin Fe films on Cu(100). *Phys. Rev. B*, 54(16):R11157–, Oct. 1996.
- [50] H. A. Dürr, S. S. Dhesi, E. Dudzik, D. Knabben, G. van der Laan, J. B. Goedkoop, and F. U. Hillebrecht. Spin and orbital magnetization in self-assembled Co clusters on Au(111). *Phys. Rev. B*, 59(2):R701–, Jan. 1999.
- [51] H. A. Dürr, T. Eimüller, H.-J. Elmers, S. Eisebitt, M. Farle, W. Kuch, F. Mattes, M. Martins, H.-C. Mertins, P. M. Oppeneer, L. Plucinski, C. M. Schneider,

- H. Wende, W. Wurth, and H. Zabel. A Closer Look Into Magnetism: Opportunities With Synchrotron Radiation. *IEEE Transactions on Magnetics*, 45(1):15–57, 2009.
- [52] H. A. Dürr and G. van der Laan. Magnetic circular x-ray dichroism in transverse geometry: Importance of noncollinear ground state moments. *Phys. Rev. B*, 54(2):R760–, July 1996.
- [53] H. Ebert. Magneto-optical effects in transition metal systems. *Reports on Progress in Physics*, 59(12):1665–1735, 1996.
- [54] H. Ebert and M. Battocletti. Spin and orbital polarized relativistic multiple scattering theory—With applications to Fe, Co, Ni and $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$. *Solid State Communications*, 98(9):785–789, June 1996.
- [55] K. W. Edmonds, C. Binns, S. H. Baker, S. C. Thornton, C. Norris, J. B. Goedkoop, M. Finazzi, and N. B. Brookes. Doubling of the orbital magnetic moment in nanoscale Fe clusters. *Phys. Rev. B*, 60(1):472–, July 1999.
- [56] H.-U. Ehrke. *Mononumerische Metallcluster: Erzeugung und Röntgenspektroskopische Messungen*. PhD thesis, Uni HH, 2000.
- [57] J. Eisenmenger and I. K. Schuller. Magnetic nanostructures: Overcoming thermal fluctuations. *Nat Mater*, 2(7):437–438, July 2003.
- [58] W. Ekardt. Dynamical Polarizability of Small Metal Particles: Self-Consistent Spherical Jellium Background Model. *Phys. Rev. Lett.*, 52(21):1925–, May 1984.
- [59] W. Ekardt. Work function of small metal particles: Self-consistent spherical jellium-background model. *Phys. Rev. B*, 29(4):1558–, Feb. 1984.
- [60] O. Eriksson, A. M. Boring, R. C. Albers, G. W. Fernando, and B. R. Cooper. Spin and orbital contributions to surface magnetism in 3d elements. *Phys. Rev. B*, 45(6):2868–, Feb. 1992.
- [61] A. Ernst, M. Lueders, W. M. Temmerman, Z. Szotek, and G. van der Laan. Theoretical study of magnetic layers of nickel on copper; dead or alive? *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(26):5599, 2000.
- [62] 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–, Dec. 1975.

- [63] U. Fano. Spin Orientation of Photoelectrons Ejected by Circularly Polarized Light. *Phys. Rev.*, 178(1):131–136, Feb 1969.
- [64] 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–, Sept. 1998.
- [65] G. Frenking and N. Fröhlich. The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds. *Chemical Reviews*, 100(2):717–774, Feb. 2000.
- [66] I. Galanakis, M. Alouani, and H. Dreyssé. Spin quantization axis dependent magnetic properties and x-ray magnetic circular dichroism of FePt and CoPt. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0002110v1>, 2000.
- [67] I. Galanakis, M. Alouani, and H. Dreyssé. Calculated magnetic properties of low-dimensional systems: the AuCu– and AuCu₃–type ferromagnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242-245(Part 1):27–32, Apr. 2002.
- [68] I. Galanakis, P. M. Oppeneer, P. Ravindran, L. Nordström, P. James, M. Alouani, H. Dreyse, and O. Eriksson. Sign reversal of the orbital moment via ligand states. *Phys. Rev. B*, 63(17):172405–, Apr. 2001.
- [69] P. Gambardella, S. S. Dhesi, S. Gardonio, C. Grazioli, P. Ohresser, and C. Carbone. Localized Magnetic States of Fe, Co, and Ni Impurities on Alkali Metal Films. *Phys. Rev. Lett.*, 88(4):047202–, Jan. 2002.
- [70] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, and H. Brune. Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles. *Science*, 300(5622):1130–1133, May 2003.
- [71] W. Gerlach and O. Stern. Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 9(1):349–352, Dec. 1922.
- [72] J. C. Girard, Y. Samson, S. Gauthier, S. Roussel, and J. Klein. STM study of the nucleation and annealing of ion bombardment induced defects on Cu(100). *Surface Science*, 302(1-2):73–80, Jan. 1994.
- [73] L. Glaser. *Magnetic Properties of Cobalt in Deposited CoPt Clusters and Nanoparticles*. PhD thesis, Uni HH, 2010.

- [74] K. Godehusen, H.-C. Mertins, T. Richter, P. Zimmermann, and M. Martins. Electron-correlation effects in the angular distribution of photoelectrons from Kr investigated by rotating the polarization axis of undulator radiation. *Phys. Rev. A*, 68(1):012711–, July 2003.
- [75] E. Goering, J. Will, J. Geissler, M. Justen, F. Weigand, and G. Schuetz. X-ray magnetic circular dichroism – a universal tool for magnetic investigations. *Journal of Alloys and Compounds*, 328(1-2):14–19, Oct. 2001.
- [76] D. Goll. Magnetism of nanostructured materials for advanced magnetic recording. *International Journal Of Materials Research*, 100(5):652–662, May 2009.
- [77] 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–, Aug. 1994.
- [78] R. R. Gupta, R. T. Pardasani, H. Landolt, R. Börnstein, and W. Martienssen, editors. *Numerical data and functional relationships in science and technology / new series ; Group 3*. Springer, Berlin [u.a.], 2009.
- [79] H. Haberland. *Clusters of atoms and molecules : theory, experiment, and clusters of atoms*. Springer series in chemical physics ; 52. Springer, Berlin [u.a.], 1994.
- [80] H. Haberland, T. Hippler, J. Donges, O. Kostko, M. Schmidt, and B. von Issendorff. Melting of Sodium Clusters: Where Do the Magic Numbers Come from? *Phys. Rev. Lett.*, 94(3):035701–, Jan. 2005.
- [81] U. Heiz and W.-D. Schneider. Nanoassembled model catalysts. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(11):R85, 2000.
- [82] K. Hirsch, J. T. Lau, P. Klar, A. Langenberg, J. Probst, J. Rittmann, M. Vogel, V. Zamudio-Bayer, T. Möller, and B. von Issendorff. X-ray spectroscopy on size-selected clusters in an ion trap: from the molecular limit to bulk properties. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 42(15):154029–, 2009.
- [83] O. Hjortstam, K. Baberschke, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson. Magnetic anisotropy and magnetostriction in tetragonal and cubic Ni. *Phys. Rev. B*, 55(22):15026–, June 1997.

- [84] O. Hjortstam, J. Trygg, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson. Calculated spin and orbital moments in the surfaces of the 3d metals Fe, Co, and Ni and their overlayers on Cu(001). *Phys. Rev. B*, 53(14):9204–, Apr. 1996.
- [85] J. Honolka, K. Kuhnke, L. Vitali, A. Enders, K. Kern, S. Gardonio, C. Carbone, S. R. Krishnakumar, P. Bencok, S. Stepanow, and P. Gambardella. Absence of local magnetic moments in Ru and Rh impurities and clusters on Ag(100) and Pt(997). *Physical Review B*, 76(14):144412, Oct. 2007.
- [86] J. Honolka, T. Y. Lee, K. Kuhnke, A. Enders, R. Skomski, S. Bornemann, S. Mankovsky, J. Minár, J. Staunton, H. Ebert, M. Hessler, K. Fauth, G. Schütz, A. Buchsbaum, M. Schmid, P. Varga, and K. Kern. Magnetism of FePt Surface Alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 102(6):067207–, Feb. 2009.
- [87] J. Honolka, T. Y. Lee, K. Kuhnke, D. Repetto, V. Sessi, P. Wahl, A. Buchsbaum, P. Varga, S. Gardonio, C. Carbone, S. R. Krishnakumar, P. Gambardella, M. Komelj, R. Singer, M. Fähnle, K. Fauth, G. Schütz, A. Enders, and K. Kern. Complex magnetic phase in submonolayer Fe stripes on Pt(997). *Phys. Rev. B*, 79(10):104430–, Mar. 2009.
- [88] F. Huang, M. T. Kief, G. J. Mankey, and R. F. Willis. Magnetism in the few-monolayers limit: A surface magneto-optic Kerr-effect study of the magnetic behavior of ultrathin films of Co, Ni, and Co-Ni alloys on Cu(100) and Cu(111). *Phys. Rev. B*, 49(6):3962–, Feb. 1994.
- [89] H. Ikeno, F. M. F. de Groot, E. Stavitski, and I. Tanaka. Multiplet calculations of $L_{2,3}$ x-ray absorption near-edge structures for 3d transition-metal compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(10):104208, 2009.
- [90] S. Imada, A. Yamasaki, S. Suga, T. Shima, and K. Takanashi. Perpendicular magnetization of $L1_0$ -ordered FePt films in the thinnest limit. *Appl. Phys. Lett.*, 90(13):132507–3, Mar. 2007.
- [91] M. Itoh, V. Kumar, T. Adschiri, and Y. Kawazoe. Comprehensive study of sodium, copper, and silver clusters over a wide range of sizes $2 \leq N \leq 75$. *Journal of Chemical Physics*, 131(17):174510, Nov. 2009.
- [92] Z. Jia and R. D. K. Misra. Self-assembled magnetic nanostructures. *Materials Technology*, 23(2):66–80, June 2008.

- [93] T. Jo and G. A. Sawatzky. Ground state of ferromagnetic nickel and magnetic circular dichroism in Ni 2p core x-ray-absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 43(10):8771–, Apr. 1991.
- [94] M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. denBroeder, and J. J. deVries. Magnetic anisotropy in metallic multilayers. *Reports on Progress in Physics*, 59(11):1409–1458, Nov. 1996.
- [95] J. Jortner. Cluster size effects. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 24(3):247–275, Sept. 1992.
- [96] C. Kapusta, P. Fischer, and G. Schütz. Magnetic X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 286(1-2):37–46, May 1999.
- [97] A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, and J. Bansmann. Size-dependent magnetic spin and orbital moments of Fe nanoparticles deposited onto Co/W(110). *Phys. Rev. B*, 79(12):125423–, Mar. 2009.
- [98] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, and M. L. Cohen. Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 52(24):2141–, June 1984.
- [99] K. Königsberger. *Analysis 2*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin [u.a.], 2004. 5. korrigierte Aufl.
- [100] J. S. Kouvel and R. H. Wilson. Magnetization of Iron-Nickel Alloys Under Hydrostatic Pressure. *J. Appl. Phys.*, 32(3):435–441, Mar. 1961.
- [101] M. Kurahashi, T. Suzuki, X. Ju, and Y. Yamauchi. Spin-polarized metastable-atom deexcitation spectroscopy of Fe/Cu(100) surfaces with perpendicular magnetization. *Phys. Rev. B*, 67(2):024407–, Jan. 2003.
- [102] G. v. d. Laan and B. T. Thole. Electronic correlations in Ni 2p and 3p magnetic X-ray dichroism and X-ray photoemission of ferromagnetic nickel. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4(16):4181–4188, 1992.
- [103] J. T. Lau, A. Achleitner, H.-U. Ehrke, U. Langenbuch, M. Reif, and W. Wurth. Ultrahigh vacuum cluster deposition source for spectroscopy with synchrotron radiation. *Review of Scientific Instruments*, 76(6):063902, 2005.

- [104] J. T. Lau, K. Hirsch, A. Langenberg, J. Probst, R. Richter, J. Rittmann, M. Vogel, V. Zamudio-Bayer, T. Möller, and B. von Issendorff. Localized high spin states in transition-metal dimers: X-ray absorption spectroscopy study. *Phys. Rev. B*, 79(24):241102–, June 2009.
- [105] J. T. Lau, J. Rittmann, V. Zamudio-Bayer, M. Vogel, K. Hirsch, P. Klar, F. Lofink, T. Möller, and B. v. Issendorff. Size Dependence of $L_{2,3}$ Branching Ratio and 2p Core-Hole Screening in X-Ray Absorption of Metal Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 101(15):153401–4, Oct. 2008.
- [106] J. T. Lau, W. Wurth, H. U. Ehrke, and A. Achleitner. Soft landing of size-selected clusters in rare gas matrices. *Low Temperature Physics*, 29(3):223–227, Mar. 2003.
- [107] T. Lau. *Magnetische Eigenschaften kleiner massenselektierter Übergangsmetall-cluster*. PhD thesis, Uni HH, 2002.
- [108] 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(2):614–, July 1982.
- [109] D. R. Lee, Y. Choi, C.-Y. You, J. C. Lang, D. Haskel, G. Srajer, V. Metlushko, B. Ilic, and S. D. Bader. Magnetization reversal measurements in Gd/Fe multilayer antidot arrays by vector magnetometry using x-ray magnetic circular dichroism. *Appl. Phys. Lett.*, 81(26):4997–4999, Dec. 2002.
- [110] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid. Extended x-ray absorption fine structure - its strengths and limitations as a structural tool. *Rev. Mod. Phys.*, 53(4):769–, Oct. 1981.
- [111] A. Lehnert. *Magnetism of Individual Adatoms and of Epitaxial Monolayers*. PhD thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2009.
- [112] D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chemistry of Materials*, 8(8):1770–1783, 1996.
- [113] D. Li, M. Freitag, J. Pearson, Z. Q. Qiu, and S. D. Bader. Magnetic phases of ultrathin Fe grown on Cu(100) as epitaxial wedges. *Phys. Rev. Lett.*, 72(19):3112–, May 1994.

- [114] A. I. Lichtenstein, A. B. Shick, J. Minár, H. Ebert, K. Chen, S. Fiedler, L. Glaser, M. Martins, and W. Wurth. Coulomb Correlations and Orbital Magnetic Moments of Fe-atom and Fe-dimer on fcc-Ni(001) surface, and Co-atom and Co-dimer on fcc-Fe(001) surface. –, –:–, –. Unveröffentlicht.
- [115] L. Liebermann, J. Clinton, D. M. Edwards, and J. Mathon. „Dead“ Layers in Ferromagnetic Transition Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 25(4):232–, July 1970.
- [116] S.-R. Liu, H.-J. Zhai, and L.-S. Wang. s-d hybridization and evolution of the electronic and magnetic properties in small Co and Ni clusters. *Phys. Rev. B*, 65(11):113401–, Feb. 2002.
- [117] S. Lounis, M. Reif, P. Mavropoulos, L. Glaser, P. H. Dederichs, M. Martins, S. Blugel, and W. Wurth. Non-collinear magnetism of Cr nanostructures on Fe_{3ML}/Cu(001): First principles and experimental investigations. *EPL (Europhysics Letters)*, 81(4):47004–, 2008.
- [118] A. Maier. *Strukturelle und magnetische Eigenschaften von CoPt₃-Nanostrukturen auf WSe₂*. PhD thesis, Universität Konstanz, 2001.
- [119] G. Margaritondo. Synchrotron Light in a Nutshell. *Surface Review and Letters*, 7:379– 387, 2000.
- [120] J. Mathon and A. Umerski. *Physics of low dimensional systems : [proceedings of an International Workshop on Physics of Low Dimensional Systems, held January 16 - 20, 2000, in Oaxaca, Mexico]*. Kluwer Academic/Plenum Publ., New York, NY [u.a.], 2001. Includes bibliographical references and index.
- [121] P. Mavropoulos, S. Lounis, R. Zeller, and S. Blügel. Fe clusters on Ni and Cu: size and shape dependence of the spin moment. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 82(1):103–107, Jan. 2006.
- [122] K.-H. Meiwes-Broer. *Metal clusters at surfaces : structure, quantum properties, physical chemistry*. Springer series in cluster physics. Springer, Berlin [u.a.], 2000.
- [123] H. L. Meyerheim, J.-M. Tonnerre, L. Sandratskii, H. C. N. Tolentino, M. Przybylski, Y. Gabi, F. Yildiz, X. L. Fu, E. Bontempi, S. Grenier, and J. Kirschner. New Model for Magnetism in Ultrathin fcc Fe on Cu(001). *Phys. Rev. Lett.*, 103(26):267202–, Dec. 2009.

- [124] J. M. Morbec and K. Capelle. Orbital-polarization terms: From a phenomenological to a first-principles description of orbital magnetism in density-functional theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, 108(13):2433–2441, 2008.
- [125] G. Moulas, A. Lehnert, S. Rusponi, J. Zabloudil, C. Etz, S. Ouazi, M. Etzkorn, P. Bencok, P. Gambardella, P. Weinberger, and H. Brune. High magnetic moments and anisotropies for $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ monolayers on Pt(111). *Phys. Rev. B*, 78(21):214424–, Dec. 2008.
- [126] T. Nakagawa, H. Watanabe, and T. Yokoyama. Annual Review 2005 (Institute for Molecular Science), 2005.
- [127] A. I. Nesvizhskii, A. L. Ankudinov, and J. J. Rehr. Normalization and convergence of x-ray absorption sum rules. *Phys. Rev. B*, 63(9):094412–, Feb. 2001.
- [128] R. Nietubyc, A. Fohlich, 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. *Physical Review B*, 70(23):235414, Dec. 2004.
- [129] W. Nolting. *Quantentheorie des Magnetismus ; Teil 1*. Teubner, Stuttgart, 1986.
- [130] B. Nonas, K. Wildberger, R. Zeller, and P. Dederichs. Ab-initio calculations for 3d impurities on Fe(001) and Ni(001). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 165(1-3):137–140, Jan. 1997.
- [131] B. Nonas, K. Wildberger, R. Zeller, P. H. Dederichs, and B. L. Gyorffy. Magnetic properties of 4d impurities on the (001) surfaces of nickel and iron. *Phys. Rev. B*, 57(1):84–, Jan. 1998.
- [132] Y. Oba, H. Okamoto, T. Sato, T. Shinohara, J. Suzuki, T. Nakamura, T. Muro, and H. Osawa. X-ray magnetic circular dichroism study on ferromagnetic Pd nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(13):134024–, 2008.
- [133] W. L. O’Brien, T. Droubay, and B. P. Tonner. Transitions in the direction of magnetism in Ni/Cu(001) ultrathin films and the effects of capping layers. *Phys. Rev. B*, 54(13):9297–, Oct. 1996.
- [134] 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–, June 1994.

- [135] P. Ohresser, N. B. Brookes, S. Padovani, F. Scheurer, and H. Bulou. Magnetism of small Fe clusters on Au(111) studied by x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. B*, 64(10):104429–, Aug. 2001.
- [136] D. A. Papaconstantopoulos. *Handbook of the band structure of elemental solids*. Plenum Press, New York [u.a.], 1986.
- [137] G. M. Pastor, J. Dorantes-Dávila, S. Pick, and H. Dreyssé. Magnetic Anisotropy of 3d Transition-Metal Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 75(2):326–, July 1995.
- [138] M. Reif. *Magnetische Eigenschaften kleiner Chrom- und Gadoliniumcluster, deponiert auf magnetischen Substraten*. PhD thesis, Uni HH, 2005.
- [139] V. Renken and M. Donath. Ultrathin nickel films on Cu(001): Loss of strong ferromagnetism. *Phys. Rev. B*, 79(3):035412–, Jan. 2009.
- [140] M. Ritter, M. Stindtmann, M. Farle, and K. Baberschke. Nanostructuring of the Cu(001) surface by ion bombardment: A STM study. *Surface Science*, 348(3):243–252, Mar. 1996.
- [141] R. Robles, A. Bergman, A. B. Klautau, O. Eriksson, and L. Nordstroem. Spin and orbital moments of Fe clusters supported on Ni(001). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(1):015001–, 2008.
- [142] P. Ryan, R. P. Winarski, D. J. Keavney, J. W. Freeland, R. A. Rosenberg, S. Park, and C. M. Falco. Enhanced magnetic orbital moment of ultrathin Co films on Ge(100). *Phys. Rev. B*, 69(5):054416–, Feb. 2004.
- [143] L. M. Sandratskii. Stable and variable features of the magnetic structure of fcc Fe/Cu(001) films. *Physical Review B*, 81(6):064417, Feb. 2010.
- [144] C. M. Schneider and J. Kirschner. Spin- and angle-resolved photoelectron spectroscopy from solid surfaces with circularly polarized light. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 20(3):179–283, 1995.
- [145] B. Schulz and K. Baberschke. Crossover from in-plane to perpendicular magnetization in ultrathin Ni/Cu(001) films. *Phys. Rev. B*, 50(18):13467–, Nov. 1994.
- [146] G. Schütz, P. Fischer, K. Attenkofer, M. Knulle, D. Ahlers, S. Stahler, C. Detlefs, H. Ebert, and F. M. F. de Groot. X-ray magnetic circular dichroism in the near

- and extended absorption edge structure (invited). In *J. Appl. Phys.*, volume 76, pages 6453–6458, Albuquerque, New Mexico (USA), Nov. 1994. AIP.
- [147] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik. Absorption of circularly polarized x rays in iron. *Phys. Rev. Lett.*, 58(7):737–740, Feb 1987.
- [148] F. Senf, F. Eggenstein, U. Flechsig, R. Follath, S. Hartlaub, H. Lammert, T. Noll, J. S. Schmidt, G. Reichardt, O. Schwarzkopf, M. Weiss, T. Zeschke, and W. Gudat. Performance of the first undulator beamline U49-1-SGM at BESSY II. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 467-468(Part 1):474–478, July 2001.
- [149] R. Shull. Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles. *IEEE Transactions on Magnetics*, 29(6):2614–2615, 1993.
- [150] J. C. Slater. *Quantum Theory of Atomic Structure*. McGraw-Hill, New York [u.a.], 1960.
- [151] E. C. Snow, J. T. Waber, and A. C. Switendick. Effect of Assumed Electronic Configuration On Electronic Band Structure of Nickel. *Journal of Applied Physics*, 37(3):1342–&, 1966.
- [152] P. Söderlind, O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, and A. M. Boring. Spin and orbital magnetism in Fe-Co and Co-Ni alloys. *Phys. Rev. B*, 45(22):12911–12916, Jun 1992.
- [153] G. Srajer, L. H. Lewis, S. D. Bader, A. J. Epstein, C. S. Fadley, E. E. Fullerton, A. Hoffmann, J. B. Kortright, K. M. Krishnan, S. A. Majetich, T. S. Rahman, C. A. Ross, M. B. Salamon, I. K. Schuller, T. C. Schulthess, and J. Z. Sun. Advances in nanomagnetism via X-ray techniques. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, 307(1):1–31, Dec. 2006.
- [154] P. Srivastava, N. Haack, H. Wende, R. Chauvistré, 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–, Aug. 1997.
- [155] P. Srivastava, F. Wilhelm, A. Ney, M. Farle, H. Wende, N. Haack, G. Ceballos, and K. Baberschke. Magnetic moments and Curie temperatures of Ni and Co thin films and coupled trilayers. *Phys. Rev. B*, 58(9):5701–, Sept. 1998.

- [156] M. B. Stearns. On the Origin of Ferromagnetism and the Hyperfine Fields in Fe, Co, and Ni. *Phys. Rev. B*, 8(9):4383–, Nov. 1973.
- [157] H. Stillrich. *Magnetische Nanostrukturen basierend auf Co/Pt-Multilagen, hergestellt mittels selbstorganisierter Masken aus Blockcopolymer-Micellen*. PhD thesis, Uni HH, 2007.
- [158] J. Stöhr. *NEXAFS spectroscopy*. Springer, 1992.
- [159] J. Stöhr. X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 75:253–272, Dec. 1995.
- [160] J. Stöhr. Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3):470–497, Oct. 1999.
- [161] J. Stöhr and H. König. Determination of Spin- and Orbital-Moment Anisotropies in Transition Metals by Angle-Dependent X-Ray Magnetic Circular Dichroism. *Phys. Rev. Lett.*, 75(20):3748–, Nov. 1995.
- [162] J. Stöhr and H. C. Siegmann. *Magnetism : from fundamentals to nanoscale dynamics ; with 39 tables*. Springer, Berlin [u.a.], 2006.
- [163] C. Sun, Y. Zhou, J. Chen, G. Chow, G. Fecher, H. Lin, and Y. Hwu. Field dependence of spin and orbital moments of Fe in L1₀ FePt magnetic thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 303(2):e247–e250, Aug. 2006.
- [164] 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):1943–1946, Mar 1992.
- [165] B. T. Thole and G. van der Laan. Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 38(5):3158–, Aug. 1988.
- [166] M. Tischer, O. Hjortstam, D. Arvanitis, J. H. Dunn, F. May, K. Baberschke, J. Trygg, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson. Enhancement of orbital magnetism at surfaces: Co on Cu(100) (vol 75, pg 1602, 1995). *Physical Review Letters*, 76(8):1403–1403, Feb. 1996.

- [167] M. Tischer, O. Hjortstam, D. Arvanitis, J. Hunter Dunn, F. May, K. Baberschke, J. Trygg, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson. Enhancement of Orbital Magnetism at Surfaces: Co on Cu(100). *Phys. Rev. Lett.*, 75(8):1602–, Aug. 1995.
- [168] M. Tischer, F. May, K. Baberschke, O. Hjortstam, D. Arvanitis, J. H. Dunn, J. Trygg, B. Johansson, O. Eriksson, and J. M. Wills. Enhancement of orbital magnetism at surfaces: Co on Cu(100). *Journal of Applied Physics*, 79(8):4983–4983, Apr. 1996.
- [169] J. G. Tobin, G. D. Waddill, A. F. Jankowski, P. A. Sterne, and D. P. Pappas. Comparison of branching ratio and sum-rule analyses of magnetic circular dichroism in x-ray-absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 52(9):6530–, Sept. 1995.
- [170] D. C. Tsui. De Haas-van Alphen Effect and Electronic Band Structure of Nickel. *Physical Review*, 164(2):669–&, 1967.
- [171] G. van der Laan. Element-specific magnetocrystalline anisotropy energy studied by transverse magnetic circular X-ray dichroism. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 190(3):318–320, Dec. 1998.
- [172] G. van der Laan. Microscopic origin of magnetocrystalline anisotropy in transition metal thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10(14):3239, 1998.
- [173] G. van der Laan. Sum rule practice. *Journal Of Synchrotron Radiation*, 6:694–695, May 1999.
- [174] G. van der Laan and B. T. Thole. Local Probe for Spin-Orbit Interaction. *Phys. Rev. Lett.*, 60(19):1977–, May 1988.
- [175] G. van der Laan and B. T. Thole. X-ray-absorption sum rules in jj-coupled operators and ground-state moments of actinide ions. *Phys. Rev. B*, 53(21):14458–, June 1996.
- [176] G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, J. B. Goedkoop, J. C. Fuggle, J.-M. Esteva, R. Karnatak, J. P. Remeika, and H. A. Dabkowska. Experimental proof of magnetic x-ray dichroism. *Phys. Rev. B*, 34(9):6529–, Nov. 1986.
- [177] A. Vega, J. Dorantes-Dávila, L. C. Balbás, and G. M. Pastor. Calculated sp-electron and spd-hybridization effects on the magnetic properties of small FeN clusters. *Phys. Rev. B*, 47(8):4742–, Feb. 1993.

- [178] O. Šipr, S. Bornemann, J. Minár, S. Polesya, V. Popescu, A. Šimůnek, and H. Ebert. Magnetic moments, exchange coupling, and crossover temperatures of Co clusters on Pt(111) and Au(111). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(9):096203, 2007.
- [179] O. Šipr, M. Košuth, and H. Ebert. Magnetic structure of free iron clusters compared to iron crystal surfaces. *Phys. Rev. B*, 70(17):174423–, Nov. 2004.
- [180] O. Šipr, J. Minár, S. Bornemann, and H. Ebert. XMCD Spectra of Co Clusters on Au(111) by Ab-Initio Calculations. *AIP Conf. Proc.*, 882(1):159–161, Feb. 2007.
- [181] O. Šipr, J. Minár, and H. Ebert. Magnetism of free and supported clusters: a comparative study. *Central European Journal of Physics*, 7(2):257–263, June 2009.
- [182] O. Šipr, J. Minár, and H. Ebert. On the importance of the magnetic dipole term T_z in analyzing X-ray magnetic circular dichroism spectra of clusters. *EPL (Europhysics Letters)*, 87(6):67007–, 2009.
- [183] D.-s. Wang, A. J. Freeman, and H. Krakauer. Electronic structure and magnetism of Ni overlayers on a Cu(001) substrate. *Phys. Rev. B*, 26(3):1340–, Aug. 1982.
- [184] D.-s. Wang, R. Wu, and A. Freeman. Magnetocrystalline anisotropy of interfaces: first-principles theory for Co-Cu interface and interpretation by an effective ligand interaction model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 129(2-3):237–258, Jan. 1994.
- [185] L.-S. Wang, X. Li, and H.-F. Zhang. Probing the electronic structure of iron clusters using photoelectron spectroscopy. *Chemical Physics*, 262(1):53–63, Dec. 2000.
- [186] D. Weller, H. Brändle, and C. Chappert. Relationship between Kerr effect and perpendicular magnetic anisotropy in $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$ and $\text{Co}_{1-x}\text{Pd}_x$ alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 121(1-3):461–470, Mar. 1993.
- [187] D. Weller, Y. Wu, J. Stöhr, M. G. Samant, B. D. Hermsmeier, and C. Chappert. Orbital magnetic moments of Co in multilayers with perpendicular magnetic anisotropy. *Phys. Rev. B*, 49(18):12888–, May 1994.
- [188] S. H. Whang, Q. Feng, and Y. Q. Gao. Ordering, deformation and microstructure in L_{10} type FePt. *Acta Materialia*, 46(18):6485–6495, Nov. 1998.

- [189] K. Wille. Synchrotron Radiation Sources. *Reports On Progress In Physics*, 54(8):1005–1068, Aug. 1991.
- [190] 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–, Oct. 1994.
- [191] 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–, Nov. 1993.
- [192] S. Z. Wu, G. J. Mankey, F. Huang, and R. F. Willis. Spin reorientation transition in Ni films on Cu(100). *Journal of Applied Physics*, 76(10):6434–6436, 1994.
- [193] Y. Wu, J. Stöhr, B. D. Hermsmeier, M. G. Samant, and D. Weller. Enhanced orbital magnetic moment on Co atoms in Co/Pd multilayers: A magnetic circular x-ray dichroism study. *Phys. Rev. Lett.*, 69(15):2307–, Oct. 1992.
- [194] A. Wucher and B. J. Garrison. Cluster formation in sputtering: A molecular dynamics study using the MD/MC-corrected effective medium potential. *Journal of Chemical Physics*, 105(14):5999–6007, Oct. 1996.
- [195] P. Zhang, Y. Xie, W. Zhang, X. Ning, and J. Zhuang. Different magic number behaviors in supported metal clusters. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010.

Danksagung

Ich möchte hiermit allen Leuten danken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben. Zuallererst sind dies Prof. Dr. Wilfried Wurth und Dr. Michael Martins, da ich durch sie auf dieses interessante Gebiet der Physik aufmerksam gemacht wurde und sie mir schließlich die Möglichkeit gegeben haben, an solch einem herausragendem Experiment zu arbeiten. Weiterhin möchte ich mich bei ihnen für die Motivation und die vielen Ratschläge zur Fertigstellung dieser Arbeit insbesondere in der letzten Phase danken.

Des weiteren bedanke ich mich recht herzlich bei:

Dr. Stephan Klumpp, Dr. Kai Chen, Ivan Baev, Torben Beeck, Dr. Michael Martins und Dr. Paolo Imperia für ihre Unterstützung bei den Strahlzeiten. Michael Martins möchte ich außerdem sowie Sebastian Hankemeier für die Einweisung in das Experiment Dank aussprechen.

Bei Dr. Tobias Lau und Dr. Leif Glaser für die hervorragende Vorarbeit in dieser Arbeitsgruppe. Weiterhin bei Leif Glaser für sachverständige Hilfe bezüglich eventueller Fragen zum Experiment.

Bei Leif Glaser, Paolo Imperia und Kai Chen für anregende Diskussionen. Kai Chen danke ich darüber hinaus für die freundliche als auch freundschaftliche Atmosphäre im Büro.

Für die Unterstützung im Labor von Sebastian Hankemeier, Kai Dietrich, Leif Glaser, Greta Johannsen, Ivan Baev, Steffen Palutke und Kai Chen. Bei Sven Gieschen und Holger Meier vor allem für die technische Unterstützung, die Hilfe beim Verladen des Experimentes für den Transport bei den Strahlzeiten und ebenfalls für die Hilfe im Labor. In dem Zusammenhang möchte ich auch Bianca Dickert danken, die für kurze Zeit einige Arbeiten von Holger und Sven übernommen hat.

Für die Umsetzung von mechanischen Arbeiten danke ich der Werkstatt der Universität Hamburg am Standort Desy (Stephan Fleig und Mitarbeiter) und für die Möglichkeit zur offenen Nutzung von Werkstattequipment der HasyLab-Werkstatt. Des weiteren geht Dank an Armin Spikofsky und seine Mitarbeiter aus der elektronischen Werkstatt der Universität Hamburg für die Verwirklichung des Baus elektronischer Geräte und

Kleinteile für das Experiment. Bernd Schwitzky gilt der Dank für die Betreuung des Laborraumes und die Hilfe bei eventueller Fragen zur Klimatechnik oder ähnlichem. Außerdem danke ich Wolfgang Menck für das geduldige Laserschweißen von Iridiumstäben und Thermoelementen an den Kupferkristall. Weiterhin waren mir Manfred Spiwek und Klaudia Hagemann vom Kristalllabor bei kleineren Dingen behilflich.

Bei Marlis Fölck möchte ich mich für alle möglichen bürokratischen Erledigungen und die Fürsorge für die ganze Arbeitsgruppe bedanken. Torben Beeck, Florian Sorgenfrei, Martin Beye und Greta Johannsen danke ich für gute Zusammenarbeit beim Entwurf von diversen Doktorhüten. Stephan Klumpp danke ich für die vielen Korrekturlesungen und Korrekturvorschläge zu meiner Arbeit.

Außerdem möchte ich jedem einzelnen, der im Laufe meines Aufenthaltes in dieser Arbeitsgruppe anwesend war bzw. noch ist danken, auch wenn nicht jeder einzeln genannt wurde, und allen fürs weitere viel Erfolg wünschen.

Meinen Eltern danke ich für ihr Vertrauen in meine Arbeit und die zur Verfügungstellung von Arbeitsmaterial in Form eines geeigneten Monitores für das effektivere Arbeiten daheim.

Den Mitarbeitern des Bessy II in Berlin bin ich dankbar für die Unterstützung vor Ort, für das Ausleihen von kleineren Dingen und insbesondere Helmut Pfau für die mehrmalige Verladung unseres Experiments in den bzw. aus dem Transport-LKW.

Für die finanzielle Unterstützung bin ich weiterhin der DFG über den SFB 668 (Teilprojekt A7) und dem BMBF zu Dank verpflichtet.

Alle Personen, die sich zu Unrecht nicht genannt fühlen, bitte ich dies zu entschuldigen und sich hiermit indirekt angesprochen zu fühlen.