

# Magnetische Eigenschaften kleiner massenselektierter Übergangsmetallcluster

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Tobias Lau**  
aus Göttingen

Hamburg 2002

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. W. Wurth  
Prof. Dr. H. P. Oepen

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. W. Wurth  
Priv. Doz. Dr. Th. Möller

Datum der Disputation: 23.05.2002

Dekan des Fachbereichs  
Physik und Vorsitzender  
des Promotionsausschusses: Prof. Dr. F.-W. Büßer

# Magnetische Eigenschaften kleiner massenseparierter Übergangsmetallcluster

## KURZFASSUNG

Die magnetischen Eigenschaften kleiner deponierter Eisencluster wurden auf einer ultradünnen Ni/Cu(100)-Unterlage mit zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung untersucht. Die Ausrichtung der Cluster erfolgt über Austauschkopplung an die senkrecht zur Probenoberfläche remanent magnetisierte Ni/Cu(100)-Schicht. Alle untersuchten Cluster koppeln ferromagnetisch an die Unterlage.

Mit Hilfe von Summenregeln des zirkularen magnetischen Röntgendifferenzismus wurden aus den gemessenen Absorptionsspektren der Cluster magnetische Bahn- und Spinnomente sowie deren Verhältnisse bestimmt. Im Verhältnis von Bahn- zu Spinnoment zeigen sich starke clustergrößenabhängige Variationen, die einer deutlichen Größenabhängigkeit des magnetischen Bahnmoments zugeschrieben werden können. Sowohl Bahn- als auch Spinnomente sind gegenüber den Festkörperwerten erhöht, was auf die reduzierte Koordination der Clusteratome zurückgeführt werden kann. Die Erhöhung der Bahnmomente ist dabei deutlich stärker als die der Spinnomente.

Insgesamt resultieren die magnetischen Momente der deponierten Cluster aus dem Wechselspiel von clusterspezifischen Eigenschaften auf der einen und der starken Cluster-Substrat-Wechselwirkung auf der anderen Seite, so dass die größenabhängigen Variationen der Bahn- und Spinnomente nach der Deposition durch den Kontakt mit der Oberfläche modifiziert sind.

## Size Dependent Magnetism of Mass Selected Deposited Transition Metal Clusters

### ABSTRACT

The size dependent magnetic properties of small iron clusters deposited on ultrathin Ni/Cu(100) films have been studied with circularly polarised synchrotron radiation. For X-ray magnetic circular dichroism studies, the magnetic moments of size selected clusters were aligned perpendicular to the sample surface. Exchange coupling of the clusters to the ultrathin Ni/Cu(100) film determines the orientation of their magnetic moments. All clusters are coupled ferromagnetically to the underlayer.

With the use of sum rules, orbital and spin magnetic moments as well as their ratios have been extracted from X-ray magnetic circular dichroism spectra. The ratio of orbital to spin magnetic moments varies considerably as a function of cluster size, reflecting the dependence of magnetic properties on cluster size and geometry. These variations can be explained in terms of a strongly size dependent orbital moment. Both orbital and spin magnetic moments are significantly enhanced in small clusters as compared to bulk iron, although this effect is more pronounced for the spin moment.

Magnetic properties of deposited clusters are governed by the interplay of cluster specific properties on the one hand and cluster-substrate interactions on the other hand. Size dependent variations of magnetic moments are modified upon contact with the substrate.



Do not multiply entities  
beyond necessity.

*William of Ockham*  
(c. 1285 – c. 1349)



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>1 Experimentelle Grundlagen</b>	<b>15</b>
1.1 Experimenteller Aufbau . . . . .	15
1.2 Clustererzeugung . . . . .	26
1.3 Soft Landing . . . . .	29
1.4 Spektroskopische Methode . . . . .	30
1.5 Zirkular polarisierte Synchrotronstrahlung . . . . .	33
<b>2 Magnetismus freier und deponierter Cluster</b>	<b>35</b>
2.1 Magnetismus der 3d-Übergangsmetallfestkörper . . . . .	35
2.2 Freie Cluster . . . . .	38
2.3 Deponierte Nanocluster . . . . .	42
2.4 Nanostrukturen auf Oberflächen . . . . .	44
2.5 Magnetische Anisotropie . . . . .	46
2.6 Ultradünne magnetische Schichten: Ni/Cu(100) . . . . .	47
<b>3 Theoretische Grundlagen</b>	<b>51</b>
3.1 Innerschalenabsorption . . . . .	51
3.2 Zirkularer magnetischer Röntgendichroismus . . . . .	53
3.3 Bemerkungen zur Anwendbarkeit der Summenregeln . . . . .	62

<b>4</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>65</b>
4.1	Oberflächenpräparation . . . . .	65
4.2	Clusterdeposition . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Vorbereitende Messungen</b>	<b>71</b>
5.1	Präparation der deponierten Chromcluster . . . . .	71
5.2	Chromcluster auf sauerstoffvorbedecktem Ru(001) . . . . .	74
5.3	Chromcluster auf reinem Ru(001) . . . . .	78
<b>6</b>	<b>Datenaufnahme und -analyse</b>	<b>85</b>
6.1	Datenaufnahme . . . . .	85
6.2	Datenauswertung . . . . .	88
6.3	Ultradünne Nickelschichten . . . . .	93
6.4	Schichtdickenbestimmung . . . . .	100
<b>7</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>109</b>
7.1	Kopplung der Eisencluster an das Ni/Cu(100)-Substrat . . . . .	109
7.2	Verhältnisse von Bahn- zu Spinmomenten . . . . .	110
7.3	Normierte Asymmetrien . . . . .	112
7.4	Magnetische Momente der Eisencluster . . . . .	113
7.5	Magnetische Momente pro Atom . . . . .	124
<b>8</b>	<b>Diskussion der experimentellen Ergebnisse</b>	<b>127</b>
8.1	Magnetische Spinmomente . . . . .	127
8.2	Magnetische Bahnmomente . . . . .	131
8.3	Ausblick . . . . .	135
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>139</b>
<b>A</b>	<b>Anhang: Massenspektren kleiner Clusterionen</b>	<b>143</b>

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>147</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>149</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>153</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>155</b>



# Einleitung

Die magnetischen Eigenschaften einzelner Atome unterscheiden sich grundlegend von denen kondensierter Materie. So nehmen die magnetischen Spin- und Bahnmomente in freien Atomen entsprechend den Hundschen Regeln die jeweils größtmöglichen Werte an. Daher tragen alle Atome mit nichtabgeschlossenen Schalen magnetische Momente. Als Festkörper sind dagegen lediglich Eisen, Kobalt und Nickel bei Raumtemperatur ferromagnetisch geordnet. Aber auch in diesen ferromagnetischen Volumenmetallen ist das magnetische Bahnmoment im Kristallfeld fast vollständig unterdrückt. Die 3d-Elektronen, die hier die magnetischen Eigenschaften tragen, sind im Festkörper delokalisiert. Die Beschreibung magnetischer Eigenschaften erfordert in Volumenmetallen also andere Modelle als in Atomen mit lokalisierten Momenten.

Die Entwicklung dieses itineranten Ferromagnetismus eines Festkörpers aus dem lokalen Magnetismus seiner einzelnen Atome ist nicht nur ein faszinierendes Forschungsgebiet, sondern auch im Hinblick auf mögliche Anwendungen niedrigdimensionaler Nanostrukturen etwa in magnetischen Speicherbausteinen von Bedeutung.

Um diese größenabhängige Entwicklung elektronischer und magnetischer Eigenschaften beim Übergang vom Atom zum Festkörper zu untersuchen, sind kleine Cluster hervorragend geeignet. Cluster sind eine spezielle Form kondensierter Materie, die durch Zusammenlagerung gleicher Atome oder Moleküle gebildet wird. Dabei überstreichen die Cluster den gesamten Größenbereich von Dimeren bis hin zu Nanokristallen. Damit schließen sie die Lücke zwischen einzelnen Atomen auf der einen und Festkörpern auf der anderen Seite. Aufgrund ihrer geringen räumlichen Ausdehnung besitzen Cluster einen hohen Anteil niedrigkoordinierter Oberflächenatome und zeigen durch ihre einzigartigen Strukturen elektronische und geometrische Eigenschaften, die unmittelbar mit der Clustergröße verknüpft sind. Gerade in kleinen Clustern kann jedes Atom, das dem Cluster hinzugefügt wird, zu einer dramatischen Änderung der Clustereigenschaften führen. Damit können durch die Wahl der Clustergröße Materialeigenschaften maßgeschneidert werden. Dies trifft nicht nur auf magnetische Eigenschaften zu, sondern ebenso auf die katalytischen Eigenschaften von Übergangsmetallen und die optischen Eigenschaften von Halbleitern.

Die magnetischen Eigenschaften kleiner Übergangsmetallcluster sind bisher überwiegend in der Gasphase untersucht worden. Dabei hat sich gezeigt, dass kleine Cluster der ferromagnetischen 3d-Metalle Eisen, Kobalt und Nickel superparamagnetisch geordnet sind. Die magnetischen Momente dieser kleinen Cluster liegen deutlich über den entsprechenden Festkörperwerten, sind jedoch nicht fest an das Clustergitter gekoppelt. Erst bei einer Clustergröße von einigen hundert Atomen nähern sich die Cluster dem Festkörperverhalten an.

Auch Metalle, die als Festkörper keinen Ferromagnetismus zeigen, können als kleine Cluster ferromagnetische Ordnung aufweisen. Modellrechnungen sagen superpara- oder ferromagnetisches Verhalten unter anderem für kleine Cluster der Übergangsmetalle Chrom, Mangan, Ruthenium und Rhodium voraus. Das superparamagnetische Verhalten freier Mangan- und Rhodiumcluster wurde auch experimentell bestätigt. Bisherige Experimente zum Magnetismus freier Cluster und selbstorganisierter Nanostrukturen sowie deponierter Nanocluster werden in Kapitel 2 vorgestellt.

Freie Cluster sind faszinierende Objekte für das Studium grundlegender Eigenschaften kondensierter Materie. Für mögliche Anwendungen müssen Cluster jedoch auf ein Trägermaterial gebracht werden. Durch den Kontakt mit einem Substrat kann sich das Verhalten deponierter Cluster deutlich von dem der freien Cluster unterscheiden.

Für die Untersuchung massenseparierter Cluster auf Oberflächen sind die Aspekte der Fragmentation bei der Deposition, einer anschließenden Diffusion auf der Substratoberfläche und der Cluster-Substrat-Wechselwirkung von zentraler Bedeutung. Diese beeinflussen nicht nur die elektronische und geometrische Struktur der deponierten Cluster, sondern können auch die ursprünglich wohldefinierte Clustergröße in eine Clustergrößenverteilung ändern. Kleine Übergangsmetallcluster sind darüber hinaus oftmals sehr reaktiv. Die experimentelle Untersuchung dieser Cluster muss also unter wohldefinierten Bedingungen und an gut charakterisierten Proben erfolgen.

Die magnetischen Eigenschaften deponierter Cluster und Nanostrukturen sind Gegenstand intensiver Forschung. Dank stetiger Fortschritte in den experimentellen Methoden und besonders der Verfügbarkeit zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung an Quellen der dritten Generation können seit kurzer Zeit massenseparierte Cluster mit röntgenspektroskopischen Methoden untersucht werden. Die unschätzbaren Vorteile dieser Methode gegenüber anderen Techniken bestehen in einer elementspezifischen Anregung, der hohen Empfindlichkeit sowie der Möglichkeit, magnetische Spin- und Bahnmomente getrennt voneinander zu bestimmen. Die elementspezifische Anregung ist besonders für Proben deponierter Cluster von Bedeutung, da auf diese Weise die Eigenschaften der Cluster getrennt von denen der Unterlage untersucht werden können. Mit der Verwendung oberflächensensitiver Nachweismethoden können Clusterbedeckungen im Submonolagenbereich spektroskopiert werden. Diese hohe Empfindlichkeit ist in zweifacher Hinsicht von Bedeutung: Zum einen kann in Proben mit geringer Clusterbedeckung das Problem der Agglomeration umgangen werden, zum anderen ist die Präparation

---

wohldefinierter massenseparierter Cluster mit hohen Bedeckungen in vielen Fällen nahezu unmöglich. Die hohen Anforderungen, die auch für das Erreichen einer geringen Bedeckung massenseparierter Cluster an die Clusterquellen gestellt werden, machen die Clusterdeposition zu einem aufwendigen und anspruchsvollen Experiment.

Mit dem experimentellen Aufbau, der in Kapitel 1 detailliert beschrieben wird, können kleine massenseparierte Übergangsmetallcluster in ausreichender Menge erzeugt und auf einkristallinen Substraten untersucht werden. Die Probenpräparation erfolgt dabei unter *soft landing*-Bedingungen in Edelgasmultilagen, die eine zerstörungsfreie Clusterdeposition ermöglichen. Die Bedeckungen werden bei Bruchteilen einer Monolage gehalten, um die Agglomeration durch Diffusion auf der Oberfläche zu unterbinden. Aus diesem Grund wird auch die Charakterisierung der Clusterproben bei Temperaturen um 20 K durchgeführt. Um eine Adsorption von Restgasmolekülen zu verhindern, wird die Clusterdeposition und Spektroskopie unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt. Die Präparation und Charakterisierung der Substratoberfläche erfolgt mit Standardmethoden der Oberflächenphysik. Eine ausführliche Beschreibung der Probenpräparation findet sich in Kapitel 4.

Vor der eigentlichen Untersuchung magnetisierter Eisencluster wurden Experimente an deponierten Chrom-, Eisen- und Nickelclustern durchgeführt. Besonderer Wert wurde hierbei auf die Untersuchung der zerstörungsfreien Deposition, der chemischen Reaktivität, der thermischen Stabilität und der Cluster-Substrat-Wechselwirkung gelegt. Diese experimentellen Vorarbeiten werden in Kapitel 5 diskutiert.

Der separate Nachweis magnetischer Spin- und Bahnmomente der deponierten Cluster beruht auf dem Effekt des zirkularen magnetischen Röntgendichroismus. Dieser tritt bei der Röntgenabsorption zirkular polarisierter Strahlung an magnetisierten Proben auf. Bei einer Anregung der Cluster mit zirkular polarisierter Röntgenstrahlung an einem Spin-Bahn-aufgespaltenen Rumpfniveau können spin up- und spin down-Elektronen verwendet werden, um die Dichte der Valenzzustände spinaufgelöst zu untersuchen. Im Rahmen einer theoretischen Beschreibung des zirkularen magnetischen Röntgendichroismus, auf die in Kapitel 3 eingegangen wird, können die Erwartungswerte des Spin- und Bahndrehimpulses mit den Intensitäten der gemessenen Röntgenabsorptionsspektren verknüpft werden.

Um die magnetischen Eigenschaften kleiner Übergangsmetallcluster zu untersuchen, müssen ihre magnetischen Momente ausgerichtet werden. Dies erfolgt im Rahmen dieser Arbeit durch eine ferromagnetische Kopplung der Cluster an eine ultradünne Ni/Cu(100)-Unterlage, die senkrecht zur Schichtebene remanent magnetisiert werden kann. Die Eigenschaften dieses Substratsystems wurden für jede Clusterpräparation *in situ* charakterisiert und sind in Kapitel 6 dargestellt. In diesem Kapitel findet sich ebenfalls eine ausführliche Beschreibung der Analyse der Spektren, aus der die Ergebnisse zu den magnetischen Eigenschaften der deponierten Eisencluster gewonnen werden.

Bei der Darstellung der Ergebnisse in den Kapiteln 7 und 8 zeigt sich, dass die Eigenschaften der deponierten Cluster sowohl aus größenspezifischen Effekten als auch aus der Cluster-Substrat-Wechselwirkung resultieren. Besonders die magnetischen Bahnmomente der Cluster zeigen eine starke Abhängigkeit von der Clustergröße. Dies unterstreicht die Notwendigkeit, kleine Cluster *massensepariert* zu untersuchen. In Kapitel 8 werden die in Kapitel 7 vorgestellten Ergebnisse im Zusammenhang mit magnetischen Eigenschaften dünner Schichten und selbstorganisierter Nanostrukturen diskutiert und bewertet.

# Kapitel 1

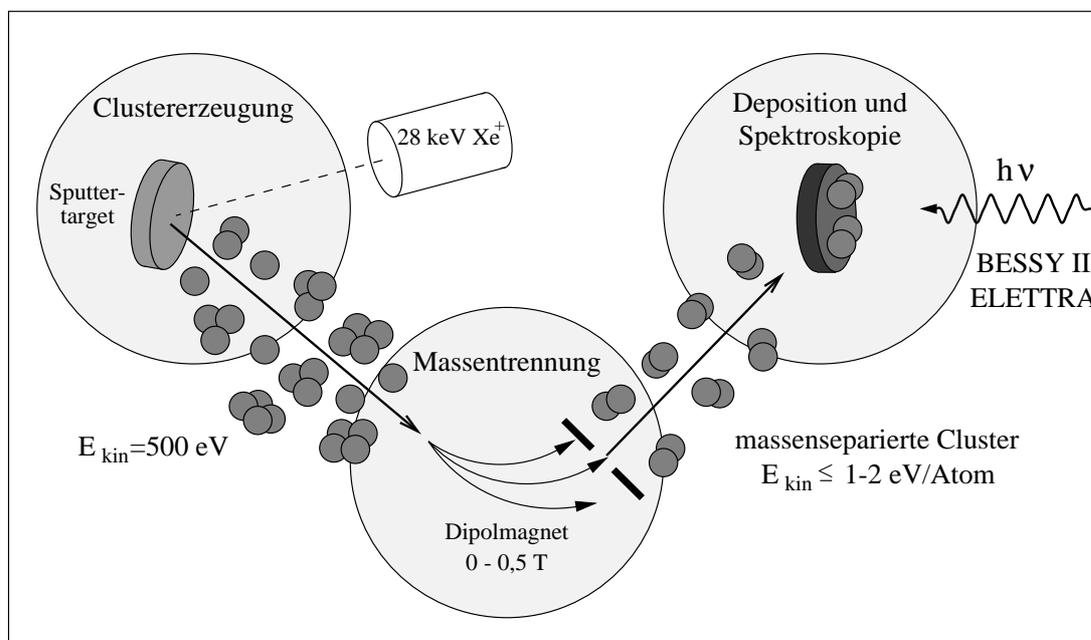
## Experimentelle Grundlagen

Trotz einer Vielzahl von Experimenten an magnetischen Nanostrukturen und Schichtsystemen [1] und theoretischen Untersuchungen freier und deponierter Cluster [2] sind Experimente zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften kleiner *massenseparierter* Übergangsmetallcluster mit zirkularem magnetischem Röntgendifferenzdichroismus (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) bisher noch nicht durchgeführt worden. Die Ursachen hierfür liegen vor allem in den experimentellen Schwierigkeiten der Probenpräparation. Um wohldefinierte Cluster auf einer sauberen Oberfläche untersuchen zu können, müssen Standardmethoden der Oberflächenpräparation im Ultrahochvakuum (UHV) mit einer zerstörungsfreien Clusterdeposition kombiniert werden, bei der sowohl die Fragmentation als auch die Agglomeration der deponierten Cluster ausgeschlossen werden kann. Darüberhinaus ist zur spektroskopischen Untersuchung der Cluster mit Synchrotronstrahlung ein hoher Photonenfluss erforderlich, da es sich bei deponierten Clustern auf Oberflächen wegen der geringen Bedeckung im allgemeinen um stark verdünnte Proben handelt. Durchstimmbares zirkular polarisiertes Röntgenlicht hoher Intensität ist erst seit einiger Zeit an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation verfügbar.

Im Rahmen einer früheren Dissertation [3] und einer Diplomarbeit [4] wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits eine Clusterdepositionsapparatur aufgebaut, die dahingehend verbessert und erweitert werden konnte, dass damit nun routinemäßige Messungen der Innerschalenabsorption kleiner deponierter Cluster an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation (BESSY II, ELETTRA) möglich sind [5–8].

### 1.1 Experimenteller Aufbau

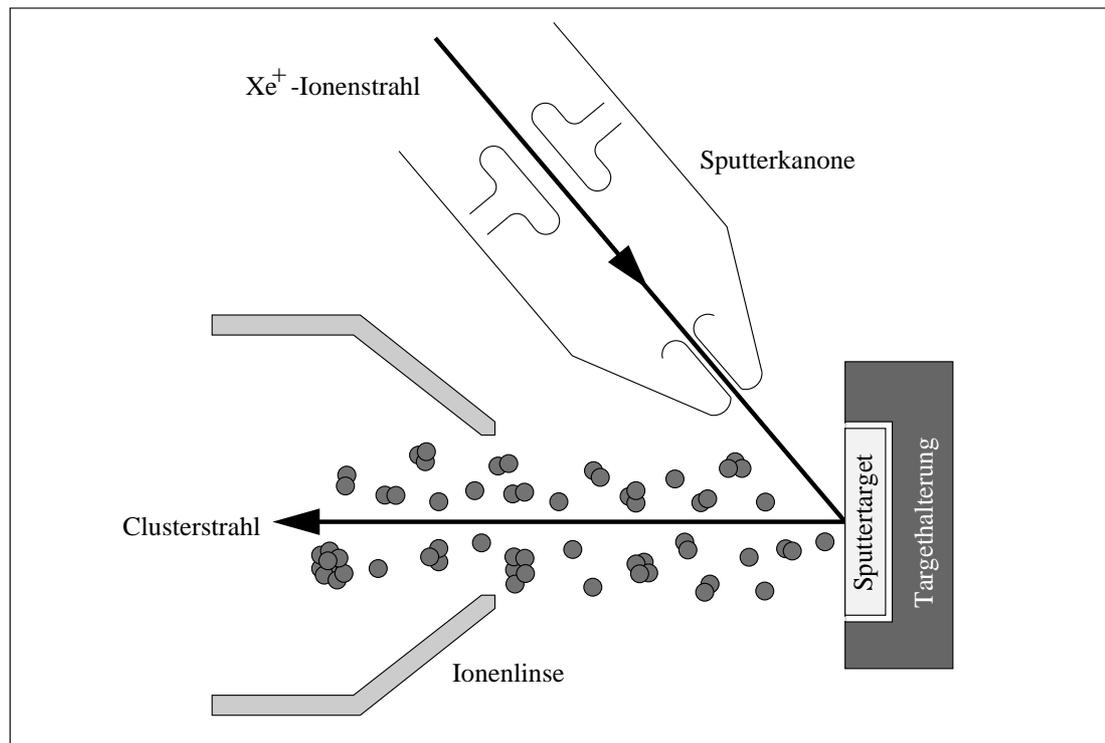
Die Untersuchung kleiner massenseparierter Übergangsmetallcluster erfolgt in einer UHV-Kammer mit einem Basisdruck von  $\leq 1 \times 10^{-10}$  mbar, die sowohl zur Durch-



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung der UHV-Clusterdepositionsapparatur. Links: Clustererzeugung in einer Sputterquelle, Mitte: Massentrennung im Dipolmagneten, rechts: Depositions- und Spektroskopiekammer mit Anschlussflansch für das Synchrotronstrahlrohr.

führung von Laborexperimenten geeignet ist, als auch zur spektroskopischen Untersuchung deponierter Cluster mit einem Synchrotronstrahlrohr verbunden werden kann. Der experimentelle Aufbau ist, wie in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt, dreiteilig und besteht aus Komponenten, die zur Clustererzeugung (Abbildung 1.1 links), zur Massenseparation (mitte) und zur Deposition und Spektroskopie (rechts) dienen. Die Erzeugung, Massenseparation und Deposition der Cluster findet jeweils in separaten, aber miteinander verbundenen Vakuumkammern statt. Ein stabiles Gestell aus Aluminiumprofilen trägt die einzelnen Vakuumkammern. Die drei Komponenten lassen sich zum leichteren Transport an die Synchrotronmessplätze voneinander trennen und sind einzeln auf Rädern gelagert. Der gesamte Versuchsaufbau ist etwa 4 m lang, 1,2 m breit und 1,5–2 m hoch.

Zur Erzeugung kleiner Übergangsmetallcluster wird eine in Abbildung 1.1 und 1.2 schematisch dargestellte Sputterquelle (Ionenstrahlerstäubungsquelle) verwendet, in der hochreine Übergangsmetalltargets durch Beschuss mit dem intensiven  $\text{Xe}^+$ -Ionenstrahl einer ATOMIKA Sputter Gun (Abbildung 1.1 oben links) lokal erodiert werden. Im Fokus der Ionenkanone, der auf dem Sputtertarget weniger als  $1 \text{ mm}^2$  beträgt, treffen  $\text{Xe}^+$ -Ionen mit einer Energie von ca.  $28 \text{ keV}$  und Stromdichten von mehr als  $60 \mu\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$  auf das Sputtertarget auf. Als Sputtertargets dienen hochreine Metallscheiben aus Eisen (Reinheit 99,95%), Chrom (Reinheit 99,98%), Mangan (Reinheit



**Abbildung 1.2:** Sputterkanone, 25–30 keV  $\text{Xe}^+$ -Ionenstrahl, Targethalterung und Ionenlinse. Um die Cluster zu beschleunigen, wird an das Sputtertarget eine Beschleunigungsspannung von +500 V gelegt. Die Ionenlinse bündelt die Cluster zu einem Parallelstrahl.

99,95 %), Nickel (Reinheit 99,99 %), Gadolinium (Reinheit 99,9 %), Cobalt (Reinheit 99,95 %) und Ruthenium (Reinheit 99,9 %) mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Höhe von 3 mm. Darüberhinaus stehen Silizium-, Kupfer- und Silberscheiben als Targets zur Verfügung. Die Sputtertargets werden von einer Targethalterung aufgenommen, die auf einem Manipulator montiert ist, so dass die Position des Sputtertargets vor der Ionenkanone justiert und im Betrieb geändert werden kann.

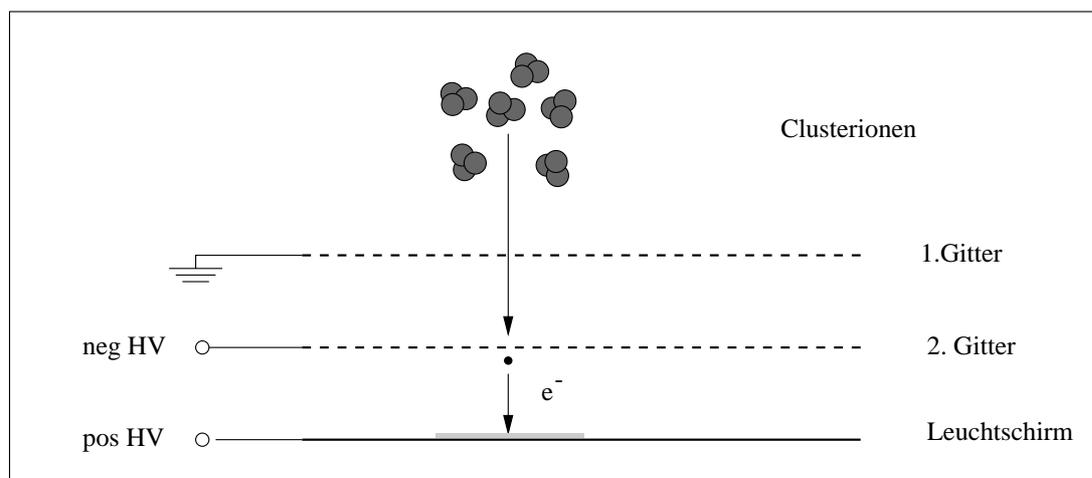
Das im Sputterprozess abgetragene Metall besteht aus Atomen, Ionen, kleinen Clustern und Clusterionen [9, 10]. Die Clusterausbeute fällt dabei nach einem Potenzgesetz mit der Clustergröße ab [3, 10], so dass die Clusterquelle hauptsächlich kleine Cluster im Größenbereich von ca. 1–30 Atomen pro Cluster erzeugt. Dabei entstehen sowohl neutrale, als auch positiv und negativ geladene Cluster. In dem hier verwendeten Aufbau werden nur die positiv geladenen Clusterionen zur Massenseparation und Deposition verwendet; prinzipiell ist mit der Clusterstrahlapparatur aber auch eine Deposition massenseparierter negativ geladener Clusterionen möglich. Allerdings ist die Ausbeute an negativ geladenen Clustern für Sputterquellen geringer als die Ausbeute an positiv geladenen Clustern [11]. Auf den Sputterprozess und die Clustererzeugung wird in Abschnitt 1.2 genauer eingegangen.

Das Sputtertarget liegt während der Clustererzeugung auf einem Potential von +500 V; dadurch werden die positiv geladenen Clusterionen auf eine kinetische Energie von 500 eV beschleunigt. Mit der in Abbildung 1.2 schematisch dargestellten elektrostatischen Ionenlinse werden die Cluster für die in einem Dipolmagneten erfolgende Massentrennung zu einem Parallelstrahl von ca. 30 mm Durchmesser gebündelt.

Zur Strahldiagnostik und Strahloptimierung stehen hinter dieser ersten Ionenlinse insgesamt drei Clusterstrahlmonitore zur Verfügung, mit denen die Lage und Größe des Fokus der Sputterkanone auf dem Target, sowie die Intensität und die räumliche Ausdehnung des erzeugten Clusterstrahls beobachtet und optimiert werden können. Auf diese Weise lassen sich Strahlverluste an den Kammerwänden verringern, um den am Ort der Probe zur Deposition zur Verfügung stehenden Clusterstrom zu erhöhen. Die mit der Clusterstrahlapparatur erzielbaren massenseparierten Clusterstromdichten bestimmen letztlich, ob eine erfolgreiche Clusterdeposition möglich ist.

Bei dem ersten Clusterstrahlmonitor, der in Abbildung 1.3 skizziert ist, handelt es sich um ein elektrisch isoliert aufgehängtes Kupferblech, dessen Vorderseite mit einem Leuchtstoff (Lumilux, Riedel-de Haën) beschichtet und dessen Rückseite spiegelnd poliert ist. Der Monitor ist so auf einem Manipulator montiert, dass entweder der Spiegel oder der Leuchtschirm in den Clusterstrahl bewegt werden kann. Wird der Monitor nicht benötigt, so kann er vollständig aus dem Strahlengang herausgefahren werden.

Der Kupferspiegel ermöglicht es, durch die Ionenlinse hindurch auf das Sputtertarget zu blicken. Damit kann die Fokusposition der Sputterkanone auf dem Sputtertarget beobachtet und auf die optische Achse der Ionenlinse ausgerichtet werden. Die mit



**Abbildung 1.3:** Clusterstrahlmonitor. Am zweiten Gitter lösen die Cluster Elektronen aus, die auf den Leuchtschirm beschleunigt werden und dort den Clusterstrahl abbilden. Das erste Gitter dient als Feldabschluss. Die Rückseite des Leuchtschirms ist spiegelnd poliert und kann ebenfalls in den Strahl gedreht werden, um den Fokus der Sputterkanone auf dem Sputtertarget zu kontrollieren.

dem Leuchtstoff beschichtete Seite des Kupferbleches dient dazu, die räumliche Ausdehnung des Clusterstrahls hinter der Ionenlinse sichtbar zu machen. Zu diesem Zweck sind vor der Leuchtschicht zwei Edelstahlnetze mit einer Transmissivität von 80 % angebracht, von denen das erste zur Abschirmung dient und auf Masse liegt, während das zweite Netz auf ein negatives Potential von etwa 400–500 V gelegt werden kann. An diesem zweiten Netz lösen die auftreffenden positiv geladenen Clusterionen Elektronen aus, die zum Leuchtschirm hin beschleunigt werden und dort ein Abbild des primären Clusterstrahls erzeugen. An den Leuchtschirm wird dabei ein positives Potential von 1,5–2,5 keV gelegt. Die Konversion der Clusterionen in Elektronen ist notwendig, da wegen ihrer geringen kinetischen Energie eine direkte Abbildung der Cluster auf dem Leuchtschirm nicht möglich ist.

Ein weiterer Clusterstrahlmonitor besteht aus vier Ringsegmenten mit einem Innendurchmesser von etwa 35 mm, die vor dem Übergang von der Sputterkammer in den Dipolmagneten symmetrisch um die Kammerachse angeordnet sind. Auch diese vier Ringsegmente sind so aufgehängt, dass die Anzahl der auf sie auftreffenden Clusterionen über eine Strommessung bestimmt werden kann. Mit Hilfe dieses Monitors kann der Clusterstrahl so eingestellt werden, dass er auf der Sputterkammerachse in den Übergang zum Dipolmagneten eingeschossen wird. In diesem Kammersegment steht ein zweiter Leuchtschirmdetektor zur Verfügung, mit dem ebenfalls Intensität und räumliche Ausdehnung des Clusterstrahls überprüft werden können. Mit Hilfe dieser drei Clusterstrahlmonitore ist eine gute Kollimation des Clusterstrahls möglich und eine saubere Strahlführung leicht einzustellen.

Der Basisdruck in der Sputterkammer beträgt etwa  $10^{-8}$  mbar. Da jedoch während des Sputterprozesses über ein Dosierventil an der Ionenkanone Xenon als Sputtergas in die Kammer eingelassen wird, findet die Clustererzeugung bei einem Druck von ca.  $10^{-7}$  mbar statt. Um das Ultrahochvakuum im übrigen Teil der Experimentierkammer nicht zu beeinträchtigen, kann die Sputterkammer mit einem DN 63 CF-Plattenventil, das sich im Übergang zum Dipolmagneten befindet, vom restlichen Teil der Vakuumanlage getrennt werden. Dieses Ventil wird nur zum Einrichten der Clusterquelle, zur Aufnahme von Massenspektren und zur Clusterdeposition geöffnet.

Bei geschlossenem Ventil kann die Sputterkammer separat belüftet werden und ist bei einem Wechsel des Sputtertargets bereits nach einer Stunde Pumpzeit wieder einsatzbereit. Dies ist besonders für Experimente an Synchrotronstrahlungsquellen von Bedeutung, da so keine Ausfallzeiten entstehen. Zum Erreichen der kurzen Pumpzeiten wird die Sputterkammer von vier Turbomolekularpumpen mit einer Saugleistung von insgesamt ca.  $1100 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$  und von einer ölfreien mechanischen Vorpumpe mit einem Saugvermögen von  $13 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  evakuiert.

Zu der in Abbildung 1.1 (Mitte) dargestellten Massentrennung wird der erzeugte Clusterionenstrahl in das transversale Feld eines Danphysik Dipolmagneten mit einer maxi-

malen Flussdichte von 0,5 T und einem Massenauflösungsvermögen  $m/\Delta m$  von ca. 50 eingeschossen. Die Kupferwicklungen des Magneten sind über eine Wasserkühlung temperaturstabilisiert, um die elektrische Leistung von bis zu 2,5 kW bei Maximallast abzuführen. Der Dipolmagnet wird über einen Experimentrechner und ein wassergekühltes stabiles Hochstromnetzteil gesteuert, das Ströme von 0–120 A liefert. Bei geeigneter Wahl des horizontalen Magnetfeldes steht am Ausgang des Magneten ein massenseparierter Clusterstrahl zur Verfügung. Wird das Magnetfeld kontinuierlich erhöht, so können Massenspektren der erzeugten Cluster aufgenommen werden.

Die Abbildungseigenschaften des astigmatisch korrigierten, doppelfokussierenden Dipolmagneten [3] erfordern es, den Clusterstrahl als Parallelstrahl in den Magneten einzufädeln. Dies geschieht mit Hilfe der oben beschriebenen Ionenlinse.

Der Querschnitt des durch die Polschuhe des Magneten geführten Clusterstrahlrohres beträgt ca. 30 mm × 100 mm; damit stellt das etwa 1 m lange Vakuumrohr einen hohen Strömungswiderstand dar, der einen Eintrag von Restgas aus der Sputterkammer in die Spektroskopiekammer effizient verhindert. Der Druck im Clusterstrahlrohr, das über eine Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 550 l·s<sup>-1</sup> am nachfolgenden Kammersegment gepumpt wird, beträgt ca. 10<sup>-9</sup> mbar.

Bei der Massentrennung im Dipolmagneten ergibt sich für einen Cluster der Ladung  $e$  und Masse  $m$  bei einer durch die am Sputtertarget angelegte Beschleunigungsspannung  $U_{acc}$  vorgegebenen kinetischen Energie  $E_{kin}$  der Cluster und einem durch den experimentellen Aufbau bestimmten Ablenkradius  $r = 0,5$  m für die Ablenkung im transversalen Magnetfeld  $B$ :

$$m = \frac{e^2 \cdot B^2 \cdot r^2}{2 \cdot E_{kin}} = \frac{e \cdot B^2 \cdot r^2}{2 \cdot U_{acc}} = const \cdot \frac{B^2}{U_{acc}} \quad (1.1)$$

Bei der Aufnahme von Massenspektren skaliert die Clustermasse  $m$  also mit dem Quadrat des Magnetfeldes  $B$  und dem inversen der Beschleunigungsspannung  $U_{acc}$ .

Nach der Massentrennung wird der in die Spektroskopiekammer (Abbildung 1.1 rechts) eintretende Clusterstrahl mittels einer weiteren elektrostatischen Ionenlinse refokussiert und zur Deposition auf kinetische Energien von wenigen Elektronenvolt pro Clusteratom abgebremst. Die Clusterdeposition und das Retardieren des Clusterstrahls ist in den Abschnitten 1.3 und 4.2 detailliert beschrieben.

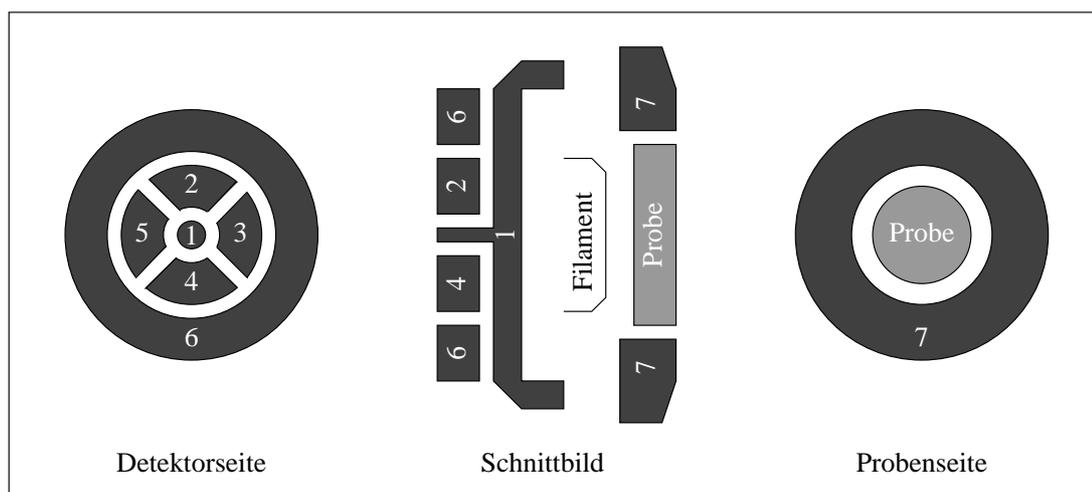
Im Fokus des Clusterstrahls befindet sich dabei entweder der in Abbildung 1.4 links gezeigte ortsauflösende Detektor, der zur Optimierung der Strahlführung, der Bestimmung der Intensität des Clusterstrahls und der Aufnahme von Massenspektren dient, oder ein in Abbildung 1.4 rechts schematisch dargestelltes Einkristallsubstrat, auf dem die erzeugten Cluster zerstörungsfrei gelandet werden können.

Zur Aufnahme von Massenspektren wird der Clusterstrom auf dem in Abbildung 1.4 gezeigten Detektorsegment (1) in Abhängigkeit von der Feldstärke des Dipolmagneten gemessen. Die Messung erfolgt auf einer Detektorfläche von etwa 3 mm<sup>2</sup>. In Abbildung

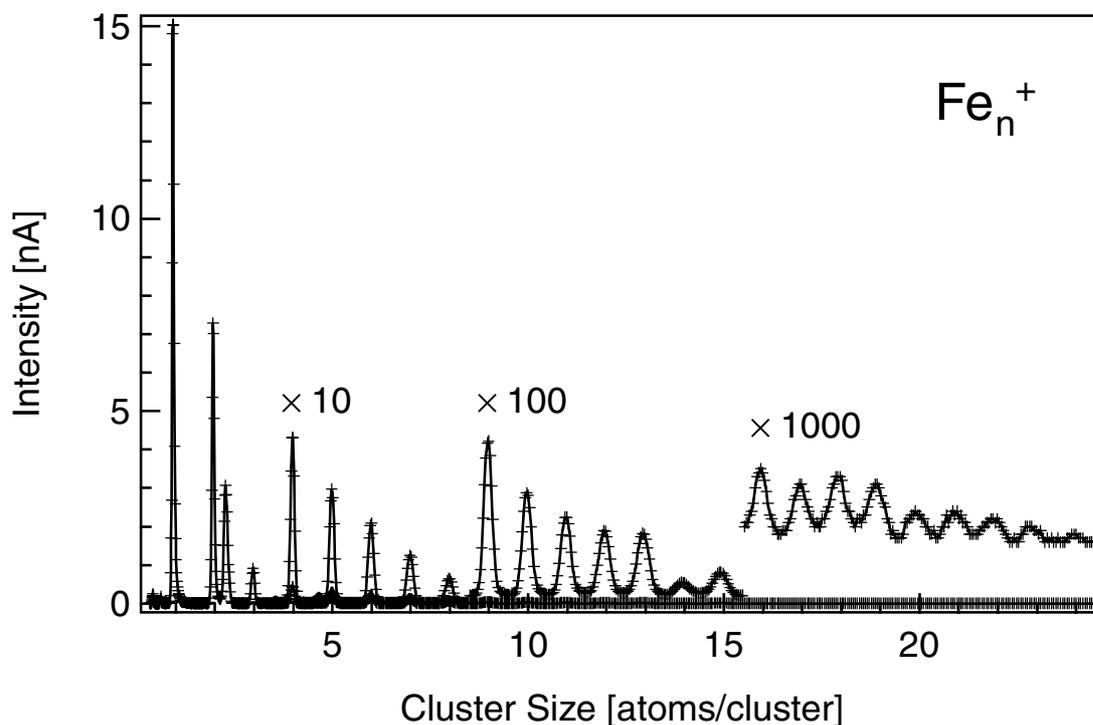
1.5 ist ein so aufgenommenes Massenspektrum kleiner Eisenclusterkationen mit einer kinetischen Energie von 500 eV gezeigt. Die x-Achse dieses Spektrums ist, wie oben beschrieben, in Clustergrößen umskaliert. Weitere Massenspektren der mit dieser Apparatur erzeugten Clusterionen sind in Anhang A abgebildet. Zu erkennen ist, dass typische Clusterstrahlintensitäten je nach Clustergröße Werte von bis zu einigen  $\text{nA} \cdot \text{mm}^{-2}$  annehmen können. Bei Bedeckungen von üblicherweise 0,03 Monolagen (ML), d.h. von drei Clusteratomen auf jeweils 100 Oberflächenatome des Einkristallsubstrats, betragen die erreichbaren Clusterdepositionszeiten je nach Material und Clustergröße damit ca. 1–20 min. Kurze Depositionszeiten unter UHV-Bedingungen sind für eine saubere Präparation der deponierten Cluster notwendig. Die Präparation der deponierten Cluster und des Substratkristalls ist in Abschnitt 4.2 ausführlich beschrieben.

Die in Abbildung 1.4 auf der Detektorseite gezeigten Elektroden 1–6 dienen der Einstellung der Clusterstrahlführung. Vor der Aufnahme von Massenspektren und der Clusterdeposition wird der Clusterstrahl auf die mittlere Elektrode (1) eingengt und die Clusterstromdichte maximiert. Zur Clusterdeposition wird zunächst die Stromdichte auf der Elektrode (1) gemessen und daraus eine Depositionszeit bestimmt. Anschließend wird die Probe präpariert (siehe Abschnitt 4.1) und die Cluster auf der Probenoberfläche gelandet. Bei der Deposition wird an die Probe und an die Ringelektrode (7), die die Probe umschließt, ein Retardierungspotential gelegt, um den Clusterstrahl abzubremesen.

Der Manipulator, der die in Abbildung 1.4 gezeigte Probe und den Clusterstromdetektor trägt, ist für eine Probenkühlung mit flüssigem Helium ausgerüstet. Die Aufhängung der Probe am kühlbaren Manipulatorkopf erfolgt über einen 25 mm langen Iridium-



**Abbildung 1.4:** Manipulatorkopf. Links: Detektorseite. 1: Stiftdetektor  $\leq 3 \text{ mm}^2$ ; 2–5: Segmentdetektoren; 6: Ringelektrode. Mitte: schematische Schnittzeichnung. Die Filamente dienen der Probenheizung. Rechts: Probenseite mit Probenkristall. 7: Ringelektrode.



**Abbildung 1.5:** Massenspektrum kleiner  $\text{Fe}_n^+$ -Cluster mit einer kinetischen Energie von 500 eV, aufgenommen auf einer Detektorfläche von etwa  $3 \text{ mm}^2$ .

stab mit einem Querschnitt von  $1 \text{ mm}^2$ , der zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit gegläht wurde und stumpf an die Stirnfläche der Cu(100)-Probe geschweisst ist. Der Iridiumstab wird auf einer Länge von ca. 15 mm zwischen zwei Silberblöcken auf dem Manipulatorkopf eingeklemmt, um einen guten thermischen Kontakt zu dem von flüssigem Helium gekühlten Teil des Manipulators zu gewährleisten.

In Kombination mit einer Elektronenstoßheizung und einem Heizrechner kann die Proben temperatur je nach Schmelzpunkt des Probenmaterials im Bereich von 10–1600 K geregelt werden. Die Temperaturmessung am Cu(100)-Kristall erfolgt dabei über ein Chromel-Alumel-Thermoelement, das mit einer Molybdänklammer seitlich an der Probe befestigt ist. Die Probe ist elektrisch isoliert aufgehängt, so dass nicht nur zum Elektronenstoßheizen des Probenkristalls und zum Retardieren der Cluster bei der Deposition jeweils ein Potential an die Probe gelegt werden, sondern auch die Stromstärke der bei der Deposition auf die Probe auftreffenden Clusterionen gemessen und so die Bedeckung der deponierten Clusterproben kontrolliert werden kann.

Der horizontal in die Kammer eingebaute Manipulator erlaubt die Bewegung der Probe in allen Raumrichtungen und die kontinuierliche Rotation um ihre Achse. Die Rotationsdurchführung an der UHV-Kammer wird dabei zweistufig differentiell gepumpt. Die freie Beweglichkeit der Probe ermöglicht ein schnelles Ausrichten der Messkammer bei dem Aufbau des Experiments an einem Synchrotronstrahlrohr. Auf dem Manipula-

torkopf ist zur einfachen Justierung der Kammer ein mit Leuchtstoff (Lumilux, Riedel-deHaën) beschichteter Schirm angebracht, der das auftreffende Synchrotronlicht sichtbar macht. Auch der Segmentdetektor auf der Rückseite des Manipulatorkopfes kann zum Justieren der Kammer gegen den Synchrotronstrahl verwendet werden. Der Probenkristall ist so auf dem Manipulator montiert, dass der einfallende Synchrotronstrahl sowohl senkrecht als auch streifend auf die Probenoberfläche treffen kann.

Zur Präparation einer sauberen Oberfläche des Probenkristalls befindet sich in der UHV-Messkammer eine Omicron ISE-10 Sputterkanone, die über ein Absperrventil und einen Wellenschlauch an ein von einer Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von  $70 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$  und einer Membranpumpe mit einem Saugvermögen von  $3,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  separat gepumptes Gasdosiersystem angeschlossen ist. Über das Gasdosiersystem, das über drei separate Anschlüsse für Druckgasflaschen verfügt, kann mit Hilfe von Feindosierventilen ein konstanter Gasfluss in die Sputterkanone eingeleitet werden. Das Gasdosiersystem wird gemeinsam mit der Präparations- und Messkammer ausgeheizt, um einen Restgaseintrag während des Dosierens zu verhindern.

Ebenfalls mit einem Absperrventil an das Gasdosiersystem angeschlossen ist ein Kapillardoser, der es erlaubt, bei niedrigem Hintergrunddruck durch die feinen Kapillaren eines Multichannel Plate gezielt Adsorbate auf die Probenoberfläche aufzubringen. Durch den gerichteten Gasstrahl des Kapillardosers wird der Hintergrunddruck der Kammer dabei niedrig gehalten. In Verbindung mit einem Balzers Quadrupol-Massenspektrometer können so unter anderem Thermodesorptionsspektren zur Beurteilung der Sauberkeit und Oberflächenrauigkeit der Probe aufgenommen werden. Auch zur Bedeckung der Probenoberfläche mit Argonmultilagern, die eine in den Abschnitten 1.3 und 5 beschriebene zerstörungsfreie Deposition der retardierten Cluster ermöglichen, wird der Kapillardoser eingesetzt.

Mit einem wassergekühlten Verdampfer, der dicht an den Probenkristall herangefahren werden kann, lassen sich ultradünne Nickelschichten (siehe Abschnitt 2.6) als Substratsystem auf dem Cu(100)-Einkristall präparieren, die mit dem gepulsten Magnetfeld einer elektromagnetischen Spule senkrecht zur Probenoberfläche remanent magnetisiert werden können.

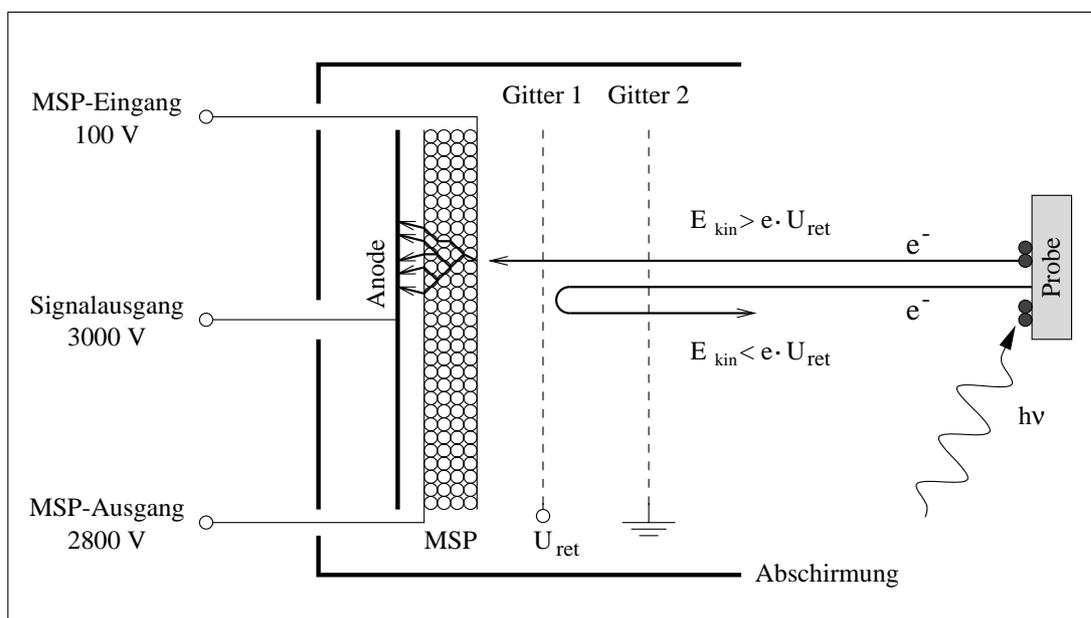
In dem Verdampfer lässt sich ein ca.  $10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  großes Stück Nickelfolie (Goodfellow, Reinheit 99,999%) mit einer Dicke von  $50 \mu\text{m}$ , das mit Klemmen auf den Polshuhen einer Hochstromdurchführung befestigt ist, über Widerstandsheizung erhitzen. Dabei fließen im Betrieb bei einer angelegten Wechselspannung von ca. 600 mV Ströme von 40–60 A über die Nickelfolie. Der Kopf des Verdampfers ist von einem Edelstahlbecher ummantelt, dessen kreisförmige Öffnung mit einem Durchmesser von 10 mm von einem mechanisch betätigten Deckel verschlossen werden kann. Der gesamte Verdampfer ist wassergekühlt, um während des Verdampferbetriebes im UHV das Vakuum nicht durch Desorption adsorbierter Restgasmoleküle zu beeinträchtigen.

Zur Bedeckung der Probe mit ultradünnen Nickelschichten kann der Verdampfer mit

einem Linearverschub bis auf wenige Millimeter an die Probenhalterung herangefahren werden, so dass der Abstand von der Nickelfolie zur Probenoberfläche weniger als einen Zentimeter beträgt. Mit dem Verdampfer lassen sich bei diesem Abstand typische Aufdampfraten von etwa  $2\text{--}4 \text{ ML} \cdot \text{min}^{-1}$  erreichen.

Die zum Magnetisieren der ultradünnen Nickelschichten notwendige Spule besteht aus kaptonummanteltem Kupferdraht mit einem Durchmesser von 1 mm, der in etwa zehn Lagen um einen Weicheisenkern von ca. 25 mm Länge gewickelt ist. Die vor dem Weicheisenkern erreichbare Flussdichte beträgt bei 20 A Erregerstrom mehr als 100 mT. Auch die Spule ist auf einem Linearverschub montiert, um sie möglichst dicht vor die Probenoberfläche bringen zu können. Der Abstand zum Probenkristall beträgt bei der Magnetisierung der Ni/Cu(100)-Schichten weniger als 1 mm.

Zur Charakterisierung der Kristalloberfläche und der darauf präparierten ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten befindet sich im Laborbetrieb der Clusterdepositionsapparatur ein ErLEED Auger-LEED-System in der Spektroskopiekammer, mit dem nicht nur LEED-Bilder der Kristalloberfläche und der Ni/Cu(100)-Schichten aufgenommen werden können, sondern mit dessen Hilfe über augerelektronenspektroskopische Messungen auch eine Analyse der Sauberkeit des Probenkristalls möglich ist. Da das LEED-System in der Flanschöffnung montiert wird, die auch als Anschluss an ein Synchrotronstrahlrohr dient, ist eine Aufnahme von LEED-Bildern während der Strahlzeiten nicht möglich.



**Abbildung 1.6:** Prinzip des Partial Yield Elektronendetektors. Das auf dem Retardierungspotential  $U_{ret}$  liegende Gitter 1 dient als Hochpassfilter.

Ein seitlich in die Kammer eingebauter Partial Yield Elektronendetektor zur Aufnahme von Röntgenabsorptionsspektren (vgl. Abschnitt 5 und 6) schaut streifend auf die Probe. Dieser in Abbildung 1.6 schematisch dargestellte Partial Yield Detektor besteht aus einem Microsphere Plate (MSP, El Mul Technologies), das zur Verstärkung der von der Probe emittierten und auf die Detektorfläche (Abbildung 1.6, MSP-Eingang) auftreffenden Elektronen dient. Der Verstärkungsfaktor des MSP beträgt bei einer zwischen dem Ein- und Ausgang des MSP angelegten Hochspannung von typischerweise 2500–2800 V etwa  $10^6$ . Veranschaulicht ist dies in Abbildung 1.6 als eine durch ein auftreffendes Elektron ausgelöste Ladungslawine im MSP. Nach dem Austritt aus dem MSP (Abbildung 1.6, MSP-Ausgang) werden die Elektronen auf eine Anode beschleunigt und dort als Strom nachgewiesen. Ausgelesen wird das MSP-Ausgangssignal über einen Nanoampère-Elektrometerverstärker (vgl. Abschnitt 6.1), dessen Signaleingang auf ein Potential von bis zu 3000 V gegen Erde gelegt werden kann.

Zur Verbesserung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses der Absorptionsspektren ist vor dem MSP ein Kupfergitter mit einer Transmission ca. 95 % gespannt (Gitter 1 in Abbildung 1.6), an das ein Retardierungspotential  $U_{\text{ret}}$  zur Unterdrückung der im Substratkristall erzeugten und inelastisch gestreuten Sekundärelektronen gelegt werden kann. Elektronen, deren kinetische Energie geringer ist als die Retardierungsspannung  $U_{\text{ret}}$ , erreichen das MSP nicht; das auf  $U_{\text{ret}}$  liegende Gitter 2 dient als Hochpassfilter. Auf diese Weise lässt sich bei geeignet gewähltem Retardierungspotential das Augerelektronensignal der Clusterprobe relativ zum Absorptionssignal der Unterlage deutlich verstärken (vgl. Abschnitt 1.4). Ein zweites Gitter am Eingang des Detektors (Gitter 2 in Abbildung 1.6), das auf einem Potential von 0 V gegen Erde liegt, verhindert einen Felddurchgriff des Retardierungspotentials in die Spektroskopiekammer. Der gesamte Partial Yield Detektor ist von einer Metallabschirmung umgeben. Um den vom MSP erfassten Raumwinkel zu maximieren, kann der Detektor über eine Lineardurchführung bis auf wenige Millimeter an die Probe herangefahren werden.

Mit dem Nachweis streifend aus der Probe austretender Elektronen wird die Oberflächensensitivität der Spektroskopiemethode erhöht, was zusammen mit der elementspezifischen Innerschalenanregung und dem präferentiellen Nachweis der von den Clustern emittierten Augerelektronen trotz der geringen Bedeckungen von 0,03 ML in einer guten Qualität der Röntgenabsorptionsspektren resultiert. Diese Spektren sind in den Abschnitten 5, 6 und 7 diskutiert. In Tabelle 1.1 sind die bei der Aufnahme der Röntgenabsorptionsspektren verwendeten Retardierungsspannungen zusammengestellt.

Die Depositions- und Spektroskopiekammer wird von einer Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von  $260 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$  und einer stickstoffgekühlten Titansublimationspumpe evakuiert. Zusammen mit einem Turbomolekularpumpestand ( $70 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$  Turbomolekularpumpe mit  $3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  Membranpumpe), der als Vorpumpe dient, kann nach Ausheizen der Kammer ein Druck von  $10^{-11}$ – $10^{-10}$  mbar erreicht werden. Das Vakuum-

	Cr <sub>n</sub>	Fe <sub>n</sub>	Ni <sub>n</sub>	Ni/Cu(100)	Ar
U <sub>ret</sub> [V]	320	200	500	500	100
LMM-Augerlinien [eV]	450–570	550–715	660–860	660–860 (Ni) 720–940 (Cu)	200

**Tabelle 1.1:** Übersicht der für unterschiedliche  $L_{2,3}$ -Röntgenabsorptionsspektren verwendeten Retardierungsspannungen am Partial Yield Detektor und der Energien der entsprechenden LMM-Augerlinien [12]. Mit der Retardierungsspannung werden die inelastisch gestreuten Elektronen unterdrückt.

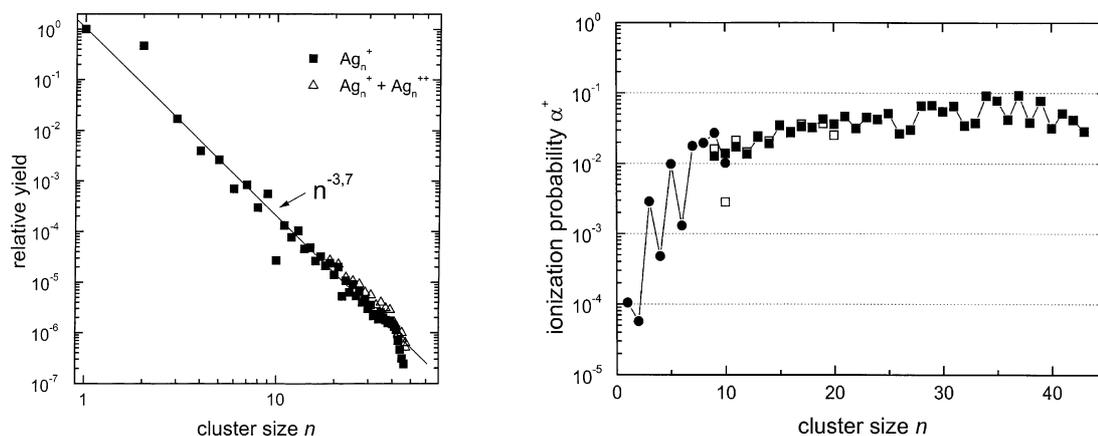
system arbeitet an allen drei Kammersegmenten und am Gasdosiersystem mit ölfreien Vorpumpen.

Während des Experiments am Synchrotronstrahlrohr ist das Vakuumsystem der Spektroskopiekammer über ein Interlocksystem mit der Steuerung des letzten Ventils am Strahlrohr verbunden, so dass ein versehentliches Belüften des Strahlrohrs auch bei einem plötzlichen Druckanstieg in der Kammer ausgeschlossen ist.

## 1.2 Clustererzeugung

Die oben beschriebene Clusterquelle erzeugt kleine Übergangsmetallcluster durch Sputtern einer hochreinen Metalloberfläche. Mit Sputtern (Zerstäuben) wird allgemein das Erodieren einer Festkörperoberfläche durch Teilchenbeschuss bezeichnet [9–11, 13–17]. Das Herauslösen von Atomen oder Clustern aus einem Festkörper wird durch den Energieübertrag eines auftreffenden hochenergetischen Teilchens auf den Festkörper bewirkt. Das dabei abgetragene Material besteht aus Atomen und Clustern mit einer mittleren kinetischen Energie von  $\leq 10$  eV pro Teilchen [14]. Der genaue Prozess der Clusterbildung während des Sputterns ist nicht eindeutig geklärt, es scheint aber wahrscheinlich zu sein, dass eine Clusterbildung der Targetatome bereits während des Herauslösens aus dem Festkörper stattfindet [15]. Der Anteil von Atomen, die den gesputterten Festkörper im gebundenen Zustand verlassen, kann dabei je nach Sputterbedingungen bis zu 50 % betragen [10]. Möglich ist auch eine Clusterbildung durch Stöße von Atomen oder Ionen in der Gasphase vor dem Sputtertarget [9].

Die Bildungswahrscheinlichkeit der Cluster im Sputterprozess nimmt gemäß einem Potenzgesetz mit zunehmender Clustergröße ab [3, 10]. Dies ist in Abbildung 1.7 links am Beispiel kleiner Silbercluster dargestellt, die durch Sputtern mit 15 keV Xe<sup>+</sup>-Ionen erzeugt wurden [10]. Hier fällt die Clusterausbeute  $Y(n)$  wie  $n^{-3,7}$  mit der Clustergröße  $n$  ab. Diese Abnahme der Bildungswahrscheinlichkeit  $Y(n) \propto n^\delta$  mit zunehmender Clustergröße  $n$  gilt für alle Sputterquellen; die Größe des Exponenten  $\delta$  hängt jedoch von den Sputterbedingungen, etwa dem Sputterstrom und der kinetischen Energie der Pro-



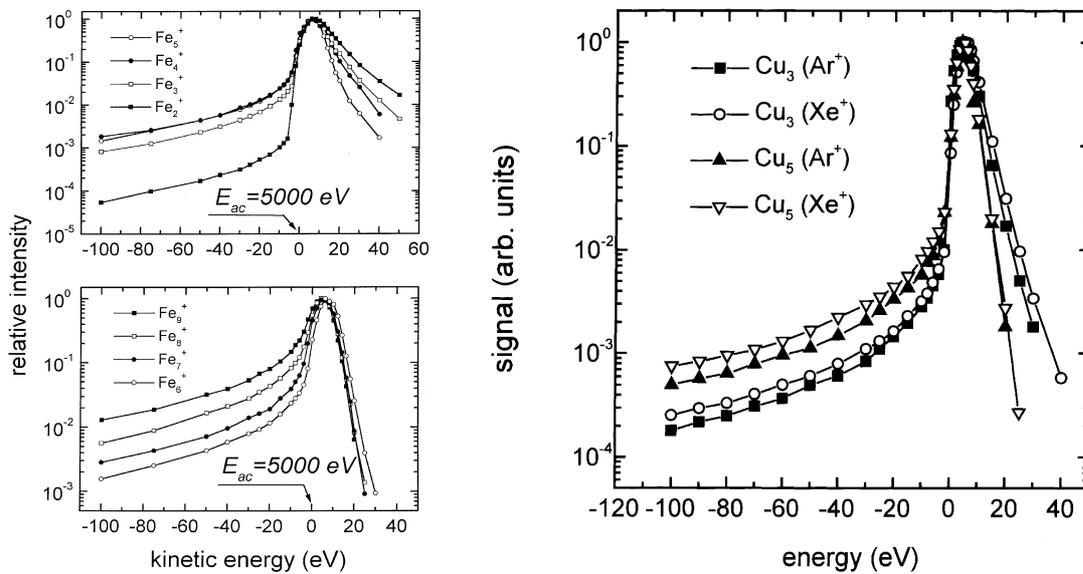
**Abbildung 1.7:** Clusterausbeute (links) und Ionisationswahrscheinlichkeit (rechts) kleiner Silbercluster, die durch Sputtern mit 15 keV  $\text{Xe}^+$ -Ionen erzeugt wurden. Die Clusterausbeute nimmt nach einem Potenzgesetz mit zunehmender Clustergröße ab. [10]

jektteilchen ab [10]. Ausführliche Messungen zur Charakterisierung der Clusterausbeute und des Exponenten  $\delta$  der hier vorgestellten Clusterdepositionsapparatur wurden im Rahmen früherer Arbeiten [3, 4] diskutiert.

Die in Abbildung 1.7 rechts dargestellte Ionisationswahrscheinlichkeit, d.h. die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einfach positiv geladener Clusterionen im Sputterprozess, liegt je nach Clustergröße zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-1}$  [10]. Für Cluster, die aus weniger als 5–10 Atomen bestehen, fällt die Ionisationswahrscheinlichkeit sogar bis auf  $10^{-4}$  ab [10]. Die Bildungswahrscheinlichkeit ist dabei für einfach geladene Clusterkationen immer größer als für Clusteranionen und mehrfach geladene Cluster [11]. Aus diesem Grund werden in dem hier vorgestellten Experiment die positiv geladenen Clusterionen zur Massenseparation verwendet. Die Intensität an doppelt geladenen Clusterionen liegt in den Messungen, die mit der in Abschnitt 1.1 vorgestellten Clusterdepositionsapparatur durchgeführt wurden, unterhalb der Nachweisgrenze.

Für die in den Abschnitten 1.3 und 4.2 diskutierte zerstörungsfreie Deposition spielt die Energieverteilung der erzeugten Cluster eine wichtige Rolle. Die Gesamtenergie der Cluster setzt sich aus ihrer kinetischen und ihrer inneren Energie zusammen. Die kinetische Energie der Cluster besteht dabei aus zwei Anteilen: zum einen aus der kinetischen Energie, die die Cluster im Sputterprozess aufnehmen, und die hier als intrinsische kinetische Energie bezeichnet wird, zum anderen aus der kinetischen Energie, welche die Cluster durch Anlegen eines äußeren Feldes gewinnen. Im folgenden Abschnitt wird nur der intrinsische Anteil an der kinetischen Energie und die innere Energie der Cluster diskutiert.

Die genaue Energieverteilung der in der Clusterdepositionsapparatur erzeugten Cluster ist nicht bekannt, die aus dem Sputterprozess resultierende kinetische Energie der Clu-



**Abbildung 1.8:** Gemessene Verteilung der intrinsischen kinetischen Energie kleiner Eisen- [14] und Kupfercluster [18]. Die Cluster wurden durch Sputtern mit 9 keV  $Xe^+$ - (Eisen, links) bzw.  $Xe^+$ - und  $Ar^+$ -Ionen (Kupfer, rechts) erzeugt. Die Maxima der Energieverteilungen liegen bei etwa 5–10 eV.

ster dürfte jedoch bei ungefähr 5–10 eV pro Cluster liegen [14, 18].

Wie in Abbildung 1.8 für  $Fe_n$ - und  $Cu_n$ -Cluster zu sehen ist, die durch Sputtern mit 9 keV  $Xe^+$ - bzw.  $Ar^+$ -Ionen erzeugt wurden, hängt die Verteilung der kinetischen Energie der Cluster nicht wesentlich vom Clustermaterial oder dem verwendeten Sputtergas ab. Mit steigender Clustergröße verschiebt sich das Maximum der Energieverteilung leicht zu kleineren Energien, es liegt aber für alle in Abbildung 1.8 gezeigten  $Fe_n$ - und  $Cu_n$ -Cluster bei etwa 5–8 eV. Da der Schwerpunkt der Energieverteilung nicht wesentlich von der Clustergröße abhängt und ihre Breite mit zunehmender Clustergröße sogar abnimmt [14], nimmt die aus dem Sputterprozess resultierende kinetische Energie *pro Clusteratom* ebenfalls mit der Clustergröße ab. Daher werden größere Cluster bei sonst gleichen Bedingungen sanfter deponiert als kleinere Cluster. Für Cluster, die aus weniger als 10 Atomen bestehen, beträgt die intrinsische kinetische Energie je nach Clustergröße etwa 0,5–3 eV pro Atom.

Die mit einer Sputterquelle erzeugten Cluster besitzen nach dem Sputterprozess eine hohe innere Energie von etwa 1 eV pro Atom [10]. Dies führt zu einer Fragmentation der angeregten Cluster, die Lebensdauern von  $10^{-12}$ – $10^{-9}$  s besitzen [14]. Die Cluster kühlen dabei überwiegend durch Abdampfen einzelner Atome ab [18], bis ihre innere Energie unter der Monomerdissoziationsenergie liegt.

Da die Geschwindigkeit der Clusterionen bei einer im vorliegenden Experiment verwendeten Beschleunigungsspannung von 500 eV ungefähr  $10^4$  m·s $^{-1}$  beträgt, erreichen bei einer Flugzeit von ca.  $10^{-4}$  s nur (meta-)stabile Cluster die ca. 2 m entfernte Probe

bzw. den Segmentdetektor. Die in Abbildung 1.5 und Anhang A dargestellten Massenspektren zeigen eben diese stabilen Cluster.

Sputterquellen liefern also überwiegend kleine Cluster im Größenbereich von bis zu 60 Atomen pro Cluster [10]. Die von uns eingesetzte Clusterquelle ist in der Lage, Cluster aus bis zu 40 Atomen zu produzieren und im Massenspektrum aufzulösen; eine Präparation deponierter Cluster im UHV ist für Cluster bis zu einer Größe von etwa 15–20 Atomen möglich. Die Stromdichten der massenseparierten Cluster reichen je nach Clustergröße und Element von  $20 \text{ pA}\cdot\text{mm}^{-2}$  bis etwa  $10 \text{ nA}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Für Bedeckungen von etwa 0,03 ML betragen die Depositionszeiten bei diesen Stromdichten weniger als 15–20 Minuten.

Die Cluster werden zur Deposition durch Anlegen einer Retardierungsspannung an den Probenkristall abgebremst, wobei die Potentialdifferenz zwischen Probe und Sputtertarget weniger als 1 V pro Clusteratom beträgt. Die kinetische Energie der Cluster liegt also um weniger als 1 eV pro Clusteratom über der intrinsischen kinetischen Energie von 0,5–3 eV pro Atom. Zusätzlich zu dieser intrinsischen kinetischen Energie besitzen die Cluster eine innere Energie, die im Bereich der Monomerdissoziationsenergie liegt. Um eine Fragmentation der Cluster bei der Deposition zu verhindern, werden die Cluster daher unter den im folgenden Abschnitt 1.3 beschriebenen *soft landing*-Bedingungen auf die Substratoberfläche gebracht.

### 1.3 Soft Landing

Die Deposition massenseparierter Cluster muss unter Bedingungen erfolgen, die gewährleisten, dass die ursprünglich ausgewählte Clustergröße auch auf der Substratoberfläche erhalten bleibt. Deshalb wird bei der Clusterdeposition die Technik des *soft landing* [19–25] angewandt. Hierbei wird die Substratoberfläche, auf der die Cluster deponiert werden, bei tiefen Temperaturen mit Edelgasmultilagern bedeckt. Zusätzlich findet die Deposition mit niedrigen kinetischen Energien der Cluster statt.

Bei der Annäherung an das Substrat wird der Cluster durch Eintauchen in die Edelgasschicht abgebremst, wobei es zu einem Übertrag der kinetischen Energie in Vibrationsenergie des Clusters sowie potentielle und kinetische Energie der Edelgasmatrix kommt. Eine Dissipation der Energie findet über Desorption von Edelgasatomen und Wärmeleitung in das Substrat statt. Molekulardynamische Simulationen [24] der Deposition von  $(\text{NaCl})_{32}$ -Clustern in Argon- und Neonschichten zeigen, dass die Cluster ihre Translationsenergie von etwa 1,4 eV pro Atom nach einem Eindringen von 4–10 Å in das Edelgassubstrat abgegeben haben. Dabei werden die Cluster mit Heizraten von  $\geq 10^{15} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  bis über die Schmelztemperatur aufgeheizt. Anschließend kühlen die überhitzten Cluster über Wärmetransport in der Edelgasschicht und Edelgasdesorption ab, wobei die Kühlrate etwa  $10^{13}$ – $10^{14} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  beträgt. In der umgebenden, lokal

ebenfalls erwärmten Edelgasschicht sind die Clusteratome so mobil, dass geschmolzene Cluster wieder zusammenfinden [26]. Während des Abkühlens nähern sich die Cluster dem Kristallsubstrat, auf dem sie schließlich deponiert werden. Eine Fragmentation des Clusters findet nicht statt. Ähnliche Resultate ergeben sich auch für die Deposition eines  $\text{Cu}_{132}$ -Clusters in Argon- und Xenonschichten [25]. In einer genaueren Betrachtung des Depositionsprozesses (siehe hierzu [19–25]) muss neben der kinetischen Energie der Cluster auch die Neutralisationsenergie der Clusterionen, die Bindungsenergie der Cluster an die Matrix bzw. an das Substrat sowie die thermische Energie der Cluster berücksichtigt werden.

In experimentellen Untersuchungen der Clusterdeposition in verschiedenen Edelgasmatrizen [21, 23] hat sich gezeigt, dass der Anteil der bei der Deposition fragmentierten Cluster mit abnehmender kinetischer Energie der Cluster geringer wird. Mit zunehmender Bindungsenergie der Cluster nimmt die Fragmentationsrate ebenfalls ab. Darüberhinaus sind Pufferschichten aus Argon besser als solche aus Xenon oder Krypton dazu geeignet, die Fragmentation der Cluster beim Auftreffen auf das Substrat zu unterdrücken. Die Fragmentationsraten können bei geeigneter Wahl der Depositionsparameter auch für kleine Cluster geringer als 15–20 % gehalten werden [21, 23, 26].

Rastertunnelmikroskopische [22, 26] und spektroskopische Untersuchungen [23, 27] haben ebenfalls gezeigt, dass mit der Technik des *soft landing* ein Auseinanderbrechen der Cluster im Depositionsprozess weitgehend verhindert werden kann. Es zeigt sich auch, dass die Cluster auf der Oberfläche bevorzugt hochsymmetrische Gleichgewichtsstrukturen annehmen [26]. Kleine Cluster bilden auf einer Oberfläche zweidimensionale Strukturen [22, 26].

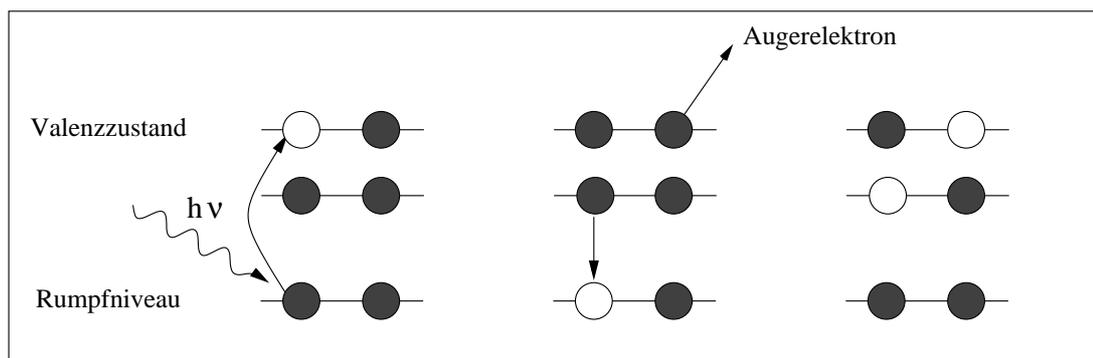
Bei dem im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Clusterdepositionsexperiment wird der Substratkristall bzw. die ultradünne Ni/Cu(100)-Schicht, auf der die massenseparierten Cluster gelandet werden, vor der Deposition bei Temperaturen von ca. 15 K über den Kapillardoser mit Argonmultilagungen von  $\geq 10$  ML bedeckt. Diese Edelgaspufferschicht dient der Dissipation der bei der Clusterdeposition freiwerdenden Energie über Argondesorption, wobei pro Argonatom etwa 100 meV an Energie aufgenommen wird.

Eine detaillierte Beschreibung der Clusterdeposition findet sich in Abschnitt 4.2. In Abschnitt 5 sind vorbereitende Messungen an  $\text{Cr}_n$ -Clustern diskutiert, die zeigen, dass mit diesem Aufbau tatsächlich eine fragmentationsfreie Clusterdeposition möglich ist. Ähnliche Ergebnisse liegen auch für  $\text{Fe}_n$ - [3] und  $\text{Ni}_n$ -Cluster [8] vor.

## 1.4 Spektroskopische Methode

Die deponierten massenselektierten Cluster wurden mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Die Messungen erfolgten sowohl mit linear als auch mit zirkular

polarisierter Röntgenstrahlung an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation (BESSY II, Berlin und ELETTRA, Trieste), auf die in Abschnitt 1.5 kurz eingegangen wird. Die Grundlagen der Innerschalenabsorption und des zirkularen magnetischen Röntgendiffraktion sind in den Abschnitten 3.1 und 3.2 dargestellt.



**Abbildung 1.9:** Innerschalenanregung. Übergang eines Elektrons von einem Rumpfniveau in einen freien Valenzzustand (links); Zerfall des Rumpfloches durch einen Augerprozess (Mitte); einfach geladener Endzustand (rechts), der durch Elektronentransfer aus dem Substrat neutralisiert wird.

Der Röntgenabsorptionswirkungsquerschnitt eines Absorbers ist gleich der auf den einfallenden Photonenfluss bezogenen Anzahl der im Absorptionsprozess erzeugten Rumpflöcher. In den 3d-Übergangsmetallen werden die in der 2p-Schale erzeugten Löcher überwiegend durch Augerprozesse und nur in geringem Maß über strahlende Zerfälle aufgefüllt; der Anteil von Augerzerfällen beträgt hier über 90%. Daher kann ein Nachweis der Röntgenabsorption durch die Messung der Augerelektronenausbeute erfolgen.

Zur Aufnahme der Rumpfniveauabsorptionsspektren wird sowohl die Gesamtelektronenausbeute (total electron yield, TEY) als auch die partielle Elektronenausbeute (partial electron yield, PEY) als Funktion der Photonenenergie aufgezeichnet. Der Nachweis der Gesamtelektronenausbeute, d.h. der primären Auger- und Photoelektronen sowie der inelastisch gestreuten Sekundärelektronen erfolgt über die Messung des auf die Probe nachfließenden Stroms. Zum Nachweis der Augerelektronen wird der in Abschnitt 1.1 beschriebene Partial Yield Detektor verwendet. Wie in Abschnitt 3.1 erläutert wird, ist die PYD-Messung oberflächensensitiv, während die TEY-Messung volumensensitiv ist. Das PYD-Signal wird also durch die Röntgenabsorption der deponierten Cluster dominiert, während das TEY-Signal im wesentlichen die Röntgenabsorption des Substratsystems wiedergibt.

Die experimentelle Bestimmung des Absorptionswirkungsquerschnittes kann entweder in einer Transmissionsmessung oder über den Nachweis von emittierten Primär- oder Sekundärelektronen, Fluoreszenzphotonen oder Ionen erfolgen [28], solange deren Aus-

beute proportional zur Anzahl der erzeugten Rumpflöcher ist. Transmissionsmessungen werden im Bereich der L-Kanten der Übergangsmetalle allerdings durch die kurze mittlere freie Weglänge der weichen Röntgenstrahlung erschwert.

Eine Messung der Fluoreszenzausbeute muss Selbstabsorptionseffekte [29] berücksichtigen, da die mittleren freien Weglängen an den 2p-Kanten der 3d-Übergangsmetalle lediglich etwa 10 nm betragen. Darüberhinaus dominiert der Augerzerfall des Rumpfloches gegenüber dem Fluoreszenzzerfall für die 2p → 3d-Anregungen der 3d-Übergangsmetalle mit einer Wahrscheinlichkeit von mehr als 90 %. Für die 2p → 3d-Anregung deponierter 3d-Übergangsmetallcluster ist die Fluoreszenznachweismethode kaum geeignet.

Zum Nachweis der Augerelektronenausbeute wird die Intensität eines Auger-Zerfallskanals des im Absorptionsprozess erzeugten Rumpfloches in Abhängigkeit von der Anregungsenergie gemessen. Die mittlere freie Weglänge eines Augerelektrons mit einer typischen Energie von 500 eV beträgt etwa 20 Å [28]. Damit ist die Anzahl der emittierten Augerelektronen proportional zur Anzahl der in einem Bereich von etwa 20 Å unterhalb der Probenoberfläche erzeugten Rumpflöcher. Da die mittlere freie Weglänge der Röntgenphotonen deutlich grösser ist als die der Augerelektronen, stellt der Augerelektronennachweis eine oberflächensensitive Messmethode für den Absorptionswirkungsquerschnitt dar. In Verbindung mit einer elementspezifischen Anregung an Rumpfniveauständen ist diese Nachweismethode sehr gut geeignet, auch hochverdünnte Proben deponierter Cluster auf Oberflächen spektroskopisch zu untersuchen. Die Messung der partiellen Elektronenausbeute stellt eine Abwandlung des Augerelektronennachweises dar, bei der nur die mit einer gewissen Mindestenergie von der Probe emittierten Elektronen nachgewiesen werden. Durch die Unterdrückung der Sekundärelektronen in einem Hochpassfilter werden überwiegend Augerelektronen nachgewiesen; die Messung der partiellen Elektronenausbeute ist ebenfalls oberflächensensitiv und ebenfalls geeignet, um hochverdünnte Proben deponierter Cluster auf Oberflächen zu spektroskopieren. Der in Abschnitt 1.1 vorgestellte PEY-Detektor verwendet diese Nachweismethode.

Bei der Messung der Gesamtelektronenausbeute werden alle von der Probe emittierten Elektronen unabhängig von ihrer kinetischen Energie nachgewiesen, das Signal wird also von den inelastisch gestreuten Sekundärelektronen dominiert, die aus der Auger-Zerfallskaskade des Rumpfloches entstehen. Die Sondierungstiefe beträgt etwa 200 Å und liegt deutlich höher als beim Nachweis von Augerelektronen. Im Fall deponierter Cluster wird das Gesamtelektronensignal also vom Absorptionssignal der Unterlage dominiert.

Die Aufnahme von Absorptionsspektren der deponierten Cluster erfolgt durch den Nachweis der partiellen und der Gesamtelektronenausbeute. Die Messung erfolgt dabei in einer Geometrie, in der die Helizität  $\vec{\sigma}$  der einfallenden, zirkular polarisierten

Photonen parallel zu der Magnetisierungsrichtung  $\vec{M}$  der Probe orientiert ist.

## 1.5 Zirkular polarisierte Synchrotronstrahlung

Die Experimente zur Messung des zirkularen magnetischen Röntgendiffraktions kleiner Eisencluster wurden am Strahlrohr UE56-1/PGM [30] bei BESSY II durchgeführt. Vorbereitende Messungen fanden an den Strahlrohren U49/1-SGM [31] und U41/1-PGM [32] bei BESSY II und 4.2 R (circular polarisation) [33] bei ELETTRA statt. Diese Strahlrohre stellen linear bzw. zirkular polarisiertes Röntgenlicht im weichen Röntgenbereich zur Verfügung.

Sowohl BESSY II als auch ELETTRA gehören zu den Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation, die für den Einsatz von Insertion Devices, d.h. Undulatoren und Wiggeln, ausgelegt sind und die einen hohen Photonfluss bei guter Auflösung und teilweise variabler Polarisation zur Verfügung stellen. Damit besteht die Möglichkeit, nicht nur die Energie, sondern auch die Polarisationsrichtung der Synchrotronstrahlung frei zu wählen.

Auf eine allgemeine Darstellung [34, 35] der Eigenschaften von Synchrotronstrahlung wird hier verzichtet, lediglich die genutzten Strahlrohre werden kurz vorgestellt.

Am Strahlrohr UE56-1/PGM [30] wird ein elliptischer Undulator [30] eingesetzt, der nicht nur die Möglichkeit bietet, den vertikalen Abstand zwischen den Magnetstrukturen zu verändern und damit die Energie der Undulatorharmonischen zu wählen, son-

Strahlrohr	4.2 R ELETTRA	UE56/1-PGM	U49/1-SGM BESSY II	U41/1-PGM
Energiebereich [eV]	5–1000	90–1300	130–1600	170–1700
Polarisation	variabel (elliptisch)	variabel (elliptisch)	linear (horizontal)	linear (horizontal)
Polarisationsgrad [%]	95-100 [36] (zirkular polarisiert)	90 [37]		
Photonenfluss (700 eV) [1/(100 mA · s)]	$5 \times 10^9$ (zirkular polarisiert)	$1 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{11}$ [37]	$1 \times 10^{12}$ [38]
Spaltbreite [ $\mu\text{m}$ ]	50	100	20	100
Energieauflösung		280 meV [39] (710 eV)	50 meV [37] (500 eV)	

**Tabelle 1.2:** Energiebereiche, Polarisationsgrad, Photonfluss und Auflösung der genutzten Strahlrohre. Die Angabe des Photonflusses bezieht sich auf Werte, die mit dem Cu(100)-Kristall bei den angegebenen Spaltbreiten bestimmt wurden.

dern auch eine horizontale Bewegung der Magnetstrukturen relativ zueinander erlaubt. Damit kann die Polarisation der erzeugten Synchrotronstrahlung von horizontal oder vertikal nach zirkular oder elliptisch verändert werden. Anschaulich werden die Elektronen im Speicherring beim Durchlaufen des Undulators für lineare Polarisation auf Wellenbahnen und für zirkulare oder elliptische Polarisation auf Schraubenbahnen gezwungen.

Am Strahlrohr 4.2 R [33] wird ein elektromagnetischer gekreuzter Wiggler mit starrer Geometrie und separat ansteuerbarem horizontalem und vertikalem Magnetfeld verwendet. Hier lässt sich über das vertikale Magnetfeld die Energie einstellen und über das horizontale Magnetfeld die Polarisation des Synchrotronlichtes wählen. Auch hier können die Elektronen im Speicherring durch den Wiggler auf Wellen- oder Schraubenbahnen gezwungen werden, um linear oder zirkular bzw. elliptisch polarisiertes Licht zu erzeugen.

Die Strahlrohre U49/1-SGM [31] und U41/1-PGM [32] stellen Röntgenstrahlung mit horizontaler Polarisation zur Verfügung. Hier wird lediglich der vertikale Abstand der Magnetstrukturen verändert, um die Energie der Undulatorharmonischen zu wählen.

## Kapitel 2

# Magnetismus freier und deponierter Cluster

Die magnetischen Eigenschaften von Übergangsmetallclustern sind bisher überwiegend in Stern-Gerlach-Experimenten am freien Clusterstrahl untersucht worden. In Abschnitt 2.2 sind die Ergebnisse dieser bisherigen Experimente an freien Clustern dargestellt.

Nach einer kurzen allgemeinen Darstellung des itineranten Ferromagnetismus der 3d-Übergangsmetallfestkörper in Abschnitt 2.1 werden in Abschnitt 2.3 die magnetischen Eigenschaften deponierter Nanocluster vorgestellt. Eingegangen wird auch auf selbstorganisierte Nanostrukturen auf Oberflächen in Abschnitt 2.4 und auf die für die Probenpräparation relevanten magnetischen Dünnschichtsysteme in Abschnitt 2.6. Die magnetische Anisotropie wird kurz in Abschnitt 2.5 behandelt.

### 2.1 Magnetismus der 3d-Übergangsmetallfestkörper

Die magnetischen Eigenschaften der 3d-Übergangsmetalle werden im Festkörper fast ausschließlich durch ihre d-Valenzelektronen bestimmt. Die Beiträge der s- und der p-Elektronen zum magnetischen Spinmoment betragen zusammen weniger als 5% [40, 41]. Im Stonermodell des itineranten Ferromagnetismus [42] lässt sich das magnetische Spinmoment eines Festkörpers anschaulich beschreiben. Die Austauschwechselwirkung führt zu einer Aufspaltung des 3d-Bandes in spin up- und spin down-Bänder. In ferromagnetischen Metallen ist das spin down-Band (Majoritätsband) gegenüber dem spin up-Band (Minoritätsband) energetisch abgesenkt, was zu einer stärkeren Besetzung der spin down-Zustände führt. Das aus der Austauschaufspaltung resultierende magnetische Spinmoment  $m_S$  kann daher als Differenz der Anzahl der spin up- und der spin down-Löcher  $N_\uparrow$  bzw.  $N_\downarrow$

$$m_S = -2 \frac{\mu_B}{\hbar} \langle S_z \rangle = \mu_B (N_\uparrow - N_\downarrow) \quad (2.1)$$

geschrieben werden. In den Festkörpern der Ferromagneten Eisen, Kobalt und Nickel nimmt, wie in Tabelle 2.1 dargestellt, die Füllung der d-Schale zu und damit die Gesamtzahl  $N_h = N_\uparrow + N_\downarrow$  der d-Löcher ab; auch das magnetische Spinnmoment nimmt entsprechend ab.

	$M_{tot}$	$M_{Spin}^d$	$M_{Spin}^{SP}$	$M_{Bahn}$	$N_h^d$	$T_C$ [K]
Fe (bcc)	2,28	2,26	-0,07	0,09	3,39	1043
Co (hcp)	1,71	1,64	-0,07	0,14	2,55	1393
Ni (fcc)	0,69	0,64	-0,02	0,07	1,45	631

**Tabelle 2.1:** Theoretische magnetische Momente  $M$  [40], Curietemperatur  $T_C$  [43] und Anzahl  $N_h^d$  der d-Löcher [44–47] der ferromagnetischen 3d-Übergangsmetalle.

Die elektronische Struktur der Übergangsmetalle kann mit den fünf d-Orbitalen  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{3z^2-r^2}$  beschrieben werden. Da die 3d-Volumenfestkörper hochsymmetrische fcc-, bcc- oder hcp-Kristallgitter bilden, ist die Bindung und die Valenzelektronenverteilung im Festkörper annähernd isotrop [48]; die Beiträge der fünf d-Orbitale zur Zustandsdichte und zum magnetischen Spinnmoment sind daher sehr ähnlich. Aus diesem Grund kann sowohl die Ladungs- als auch die Spinverteilung in guter Näherung als isotrop betrachtet werden. An Oberflächen oder in ultradünnen Schichten führt die reduzierte Symmetrie jedoch zu unterschiedlichen Beiträgen der *in plane*- ( $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) und der *out of plane*- ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{3z^2-r^2}$ ) Orbitale zur Zustandsdichte. Damit weicht die Anzahl unbesetzter Zustände [48] in der Oberfläche von derjenigen senkrecht dazu ab.

In einem einfachen Bild kann die Änderung der Zustandsdichte an der Oberfläche durch eine Verengung der Majoritäts- und Minoritätsbänder bei gleichbleibendem Bandschwerpunkt veranschaulicht werden.

Das magnetische Bahnmoment  $m_L = \mu_B / \hbar \langle L_z \rangle$ , das von der Spin-Bahn-Wechselwirkung herrührt, ist in Festkörpern typischerweise eine Größenordnung kleiner als das magnetische Spinnmoment  $m_S$ . Ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung besitzt die im Kristallfeld in d-Orbitale aufgespaltene d-Schale kein magnetisches Bahnmoment, weil die Zustände mit  $\pm m_l$  gleich stark besetzt sind. Diese Entartung bezüglich  $|m_l|$  wird durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgehoben, wodurch ein nichtverschwindendes Bahnmoment  $m_L$  entsteht.

Für eine mehr als halbgefüllte d-Schale besitzen  $m_S$  und  $m_L$  das gleiche Vorzeichen, sind also parallel ausgerichtet; für eine weniger als halbgefüllte d-Schale besitzen  $m_S$  und  $m_L$  ein entgegengesetztes Vorzeichen und sind damit antiparallel ausgerichtet. Ob-

wohl das Bahnmoment insgesamt nur einen kleinen Beitrag zum magnetischen Gesamtmoment liefert, spielt es eine wichtige Rolle für das Verständnis der magnetokristallinen Anisotropie. Ohne magnetisches Bahnmoment ist eine Kopplung der Spins an das Kristallgitter über die Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht möglich. Ein störungstheoretischer Ansatz liefert für das Bahnmoment  $m_L \propto \zeta/W$ , wobei  $\zeta$  die Spin-Bahn-Kopplungskonstante mit  $\zeta \approx 70$  meV und  $W$  die durchschnittliche Bandbreite von etwa 5 eV ist. Bei einer Verringerung der Bandbreite an Oberflächen kommt es also zu einer Erhöhung des magnetischen Bahnmomentes.

In Tabelle 2.2 sind die für den Magnetismus in 3d-Übergangsmetallen wesentlichen Wechselwirkungen, die daraus resultierenden Aufspaltungen mit ihren charakteristischen Energien und die zugehörigen magnetischen Effekte nach [48] zusammengefasst.

Wechselwirkung	charakteristische Aufspaltung	typische Energie [eV/Atom]	magnetischer Effekt
Überlapp der d-Orbitale mit Nachbaratomen	Bandbreite	5	
Coulomb- und Austauschwechselwirkung von d-Orbitalen am selben Atom	Multiplettaufspaltung	0–2	
Magnetische Austauschwechselwirkung unterschiedlicher Atome	Austauschaufspaltung	1	magnetisches Spinmoment
d-Orbital Wechselwirkung an Punktladungen der Nachbaratome	Kristallfeldaufspaltung	0,1	
Spin-Bahn-Wechselwirkung	Spin-Bahn-Aufspaltung	0,05	magnetisches Bahnmoment, magnetokristalline Anisotropie
magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung		$10^{-5}$	Formanisotropie

**Tabelle 2.2:** Wechselwirkungen und charakteristische Energien in 3d-Übergangsmetallen nach [48]

## 2.2 Freie Cluster

Die magnetischen Momente freier Cluster können experimentell in Stern-Gerlach-Experimenten an einem freien Clusterstrahl bestimmt werden. Die Ablenkung des Clusterstrahls in einem inhomogenen Magnetfeld hängt dabei von der Größe des magnetischen Moments der Cluster ab. Experimente dieser Art wurden an freien Clustern erstmals 1985 von D. M. Cox und Mitarbeitern [49] durchgeführt. Einen Einblick in die theoretischen und experimentellen Arbeiten zum Magnetismus freier Cluster geben aktuelle Übersichtsartikel [50–54].

In Stern-Gerlach-Experimenten hat sich gezeigt, dass kleine Cluster, deren Spins ferromagnetisch gekoppelt sind, unter gewissen Bedingungen als superparamagnetische Teilchen [55–58] beschrieben werden können. Unterhalb einer Größe von etwa  $10^4$ – $10^5$  Atomen bildet jeder Cluster eine magnetische Domäne; die Austauschwechselwirkung führt innerhalb des Clusters dazu, dass die einzelnen magnetischen Momente  $\mu_i$  aller  $N$  Einzelatome im Cluster wie in einem Ferromagneten ein Gesamtmoment bilden, wobei der Beitrag  $\mu_i$  eines Atoms  $i$  von seiner Koordination abhängen kann. Dieses Gesamtmoment  $\sum_{i=1}^N \mu_i$  ist jedoch nicht fest an das Gitter des Clusters gekoppelt, sondern kann bereits bei einer geringen thermischen Anregung gegen dieses fluktuieren, wenn die magnetische Anisotropieenergie sehr viel kleiner ist als die thermische Energie.

Die Zeitskala  $\tau$  dieser Fluktuationen des Gesamtspins gegen des Gitter des Clusters, die von der Anisotropieenergie  $KV$  im Clustervolumen  $V$ , der Clustertemperatur  $T$  und einer Zeitkonstanten  $\tau_0$  abhängt [56, 59], liegt nach

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

mit  $\tau_0=10^{-10}$ – $10^{-13}$  s,  $K \approx 10^6$  J·m<sup>-3</sup> und  $T \approx 100$  K für Cluster aus 100–225 Atomen im Bereich von Pico- bis Nanosekunden [56, 59]. Die Zeit, die der Cluster benötigt, um den Stern-Gerlach Magneten zu durchqueren, liegt dagegen im Bereich von etwa 100  $\mu$ s.

In einem äußeren Magnetfeld reagiert das magnetische Gesamtmoment des Clusters also paramagnetisch; gemessen wird in einem angelegten Magnetfeld  $B$  und bei einer Temperatur  $T$  der Cluster statt der magnetischen Momente  $\mu_i$  der Einzelatome ein gemittelttes effektives magnetisches Moment  $\bar{\mu}_{\text{eff}}$ . Experimentell äußert sich dieses Verhalten in einer Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des magnetischen Moments, die über eine Langevinfunktion  $\mathcal{L}$

$$\bar{\mu}_{\text{eff}} = \bar{\mu} \mathcal{L}\left(\frac{N \bar{\mu} B}{k_B T}\right) = \bar{\mu} \left[ \coth\left(\frac{N \bar{\mu} B}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{N \bar{\mu} B} \right] \quad (2.3)$$

beschrieben werden kann. Über diese Beziehung (2.3) lässt sich aus den experimentell

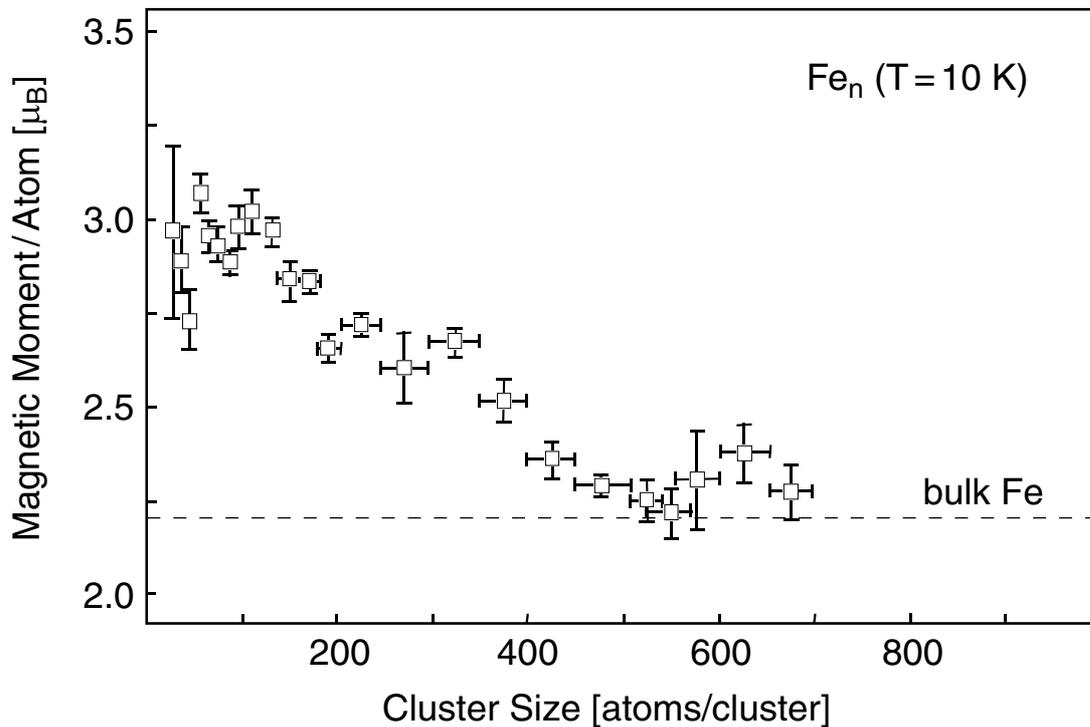
beobachtbaren Werten  $\bar{\mu}_{\text{eff}}$  das mittlere magnetische Moment pro Atom  $\bar{\mu}$  der Cluster bestimmen.

In den Stern-Gerlach Experimenten an freien Clusterstrahlen wird ein asymmetrisches Ablenkungsprofil beobachtet; anders als für freie Atome erfolgt die Ablenkung der Cluster immer in Richtung des Feldgradienten. Diese asymmetrische Ablenkung lässt sich durch eine Kopplung des Gesamtdrehimpulses  $\vec{\mathbf{J}}$  der Elektronen an den Drehimpuls  $\vec{\mathbf{R}}$  der Clusterrotation erklären. Diese Kopplung von  $\vec{\mathbf{J}}$  und  $\vec{\mathbf{R}}$  erlaubt es, den Gesamtdrehimpuls  $\vec{\mathbf{J}} + \vec{\mathbf{R}}$  des Clusters zu erhalten und gleichzeitig durch einen Drehimpulsübertrag von  $\vec{\mathbf{J}}$  auf  $\vec{\mathbf{R}}$  den Drehimpuls  $\vec{\mathbf{J}}$  der Elektronen bevorzugt in Richtung des äußeren Feldes auszurichten [57]. Dadurch wird ein energetisch günstiger Zustand erreicht.

Die gemessene Komponente der Clustermagnetisierung in Richtung des angelegten Feldes hängt von der Clustertemperatur  $T$  und der Stärke des äußeren Feldes ab. Durch den Betrag einer uniaxialen Anisotropie, welche die bevorzugte Magnetisierungsrichtung relativ zum Clustergitter festlegt, wird eine *blocking temperature*  $T_b$  bestimmt. Um das Verhalten des Clusters zu beschreiben, kann zwischen  $T > T_b$  und  $T < T_b$  unterschieden werden. Für  $T > T_b$  reagiert das beobachtete magnetische Moment des Clusters auf eine Änderung von  $T$  oder  $H$  entsprechend der Langevinfunktion, es tritt also Superparamagnetismus auf. Unterhalb von  $T_b$  lässt sich die Magnetisierung als Funktion von  $H$  und  $T$  nicht über die Langevinfunktion annähern, es kommt jedoch auch in diesem Fall zu einer asymmetrischen Ablenkung der Cluster im inhomogenen Magnetfeld.

In Abbildung 2.1 sind die innerhalb eines superparamagnetischen Modells experimentell bestimmten magnetischen Momente freier Eisencluster [60, 63] gegen die Clustergröße aufgetragen. Für Cluster mit einer Größe von 25–30 Atomen beträgt das magnetische Moment pro Atom etwa  $3 \mu_B$ . Bis zu einer Größe von etwa 100–150 Atomen pro Cluster ist das magnetische Moment im Vergleich zum Festkörperwert von  $2,2 \mu_B$  stark erhöht; für größere Cluster strebt es gegen den Festkörperwert. Die generelle Abnahme des magnetischen Moments pro Atom mit zunehmender Clustergröße ist dabei nicht monoton, sondern weist Oszillationen auf, die auf eine magnetische Schalenstruktur der Cluster schließen lassen.

Ähnliche Messungen an freien Nickelclustern [64] lassen ebenfalls auf eine geometrische Schalenstruktur schließen, die die magnetischen Eigenschaften bestimmt. Diese ist sowohl für  $\text{Co}_n$ - als auch  $\text{Ni}_n$ -Cluster stärker ausgeprägt, als für  $\text{Fe}_n$ -Cluster [64, 65]. Die Variation des magnetischen Moments pro Atom mit der Clustergröße lässt sich durch ein erhöhtes magnetisches Moment der Atome an der Oberfläche des Clusters beschreiben, welches auf ihre reduzierte Koordination zurückzuführen ist. Der geringere Überlapp der 3d-Orbitale der Oberflächenatome führt zu einer schmaleren Bandbreite, die wiederum zu einem erhöhten magnetischen Moment führt. Die mittlere Koordinationszahl der Oberflächenatome ist für eine geometrisch abgeschlossene Schale des Clusters höher als für eine offene Schale; bei geometrischen Schalenabschlüssen besitzen die Cluster al-

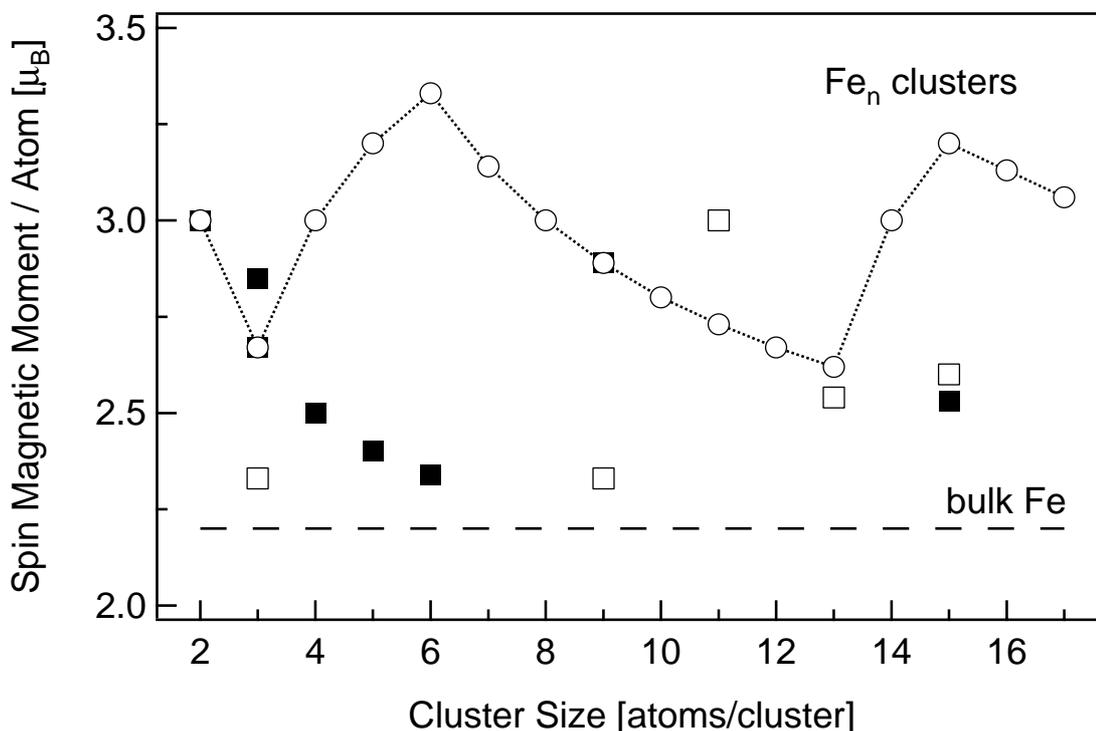


**Abbildung 2.1:** In einem Stern-Gerlach-Experiment bestimmte magnetische Momente freier superparamagnetischer  $Fe_n$ -Cluster nach [60]. Angegeben ist das magnetische Moment pro Atom. Der Festkörperwert von  $2,2 \mu_B$  wird erst bei etwa 600 Atomen pro Cluster erreicht.

so ein geringeres magnetisches Moment pro Atom.

Größenabhängige magnetische Momente wurden auf diese Weise unter anderem für die 3d-Cluster  $Mn_n$  [66],  $Fe_n$  [49, 60, 63, 65, 67, 68],  $Co_n$  [60, 63, 65, 69, 70] und  $Ni_n$  [60, 63–65, 71], die 4f-Cluster  $Gd_n$  [69, 72],  $Tb_n$  [72] und  $Dy_n$  [72] sowie den 4d-Cluster  $Rh_n$  [73, 74] bestimmt. Dabei zeigt sich nicht nur, dass kleine Cluster der 3d-Ferromagneten stark erhöhte magnetische Momente aufweisen, sondern auch, dass Cluster aus Elementen, die als Festkörper keine ferromagnetische Ordnung aufweisen, als Cluster durchaus magnetische Momente besitzen können. Dies trifft beispielsweise auf  $Mn_n$ - und  $Rh_n$ -Cluster zu.  $Cr_n$ -Cluster [75] zeigen dagegen im freien Strahl kein experimentell nachweisbares magnetisches Moment.

Berechnete magnetische Momente kleiner  $Fe_n$ -Cluster [61] im Größenbereich von 2–17 Atomen pro Cluster sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Dieser Bereich entspricht in etwa den Clustern, deren magnetische Momente nach Deposition auf eine Ni/Cu(100)-Unterlage in Abschnitt 7 diskutiert werden. Experimentelle Ergebnisse an freien  $Fe_n$ -Clustern liegen für diese kleinen Clustergrößen leider nicht vor; auch weichen die theoretischen Vorhersagen teilweise deutlich voneinander ab.



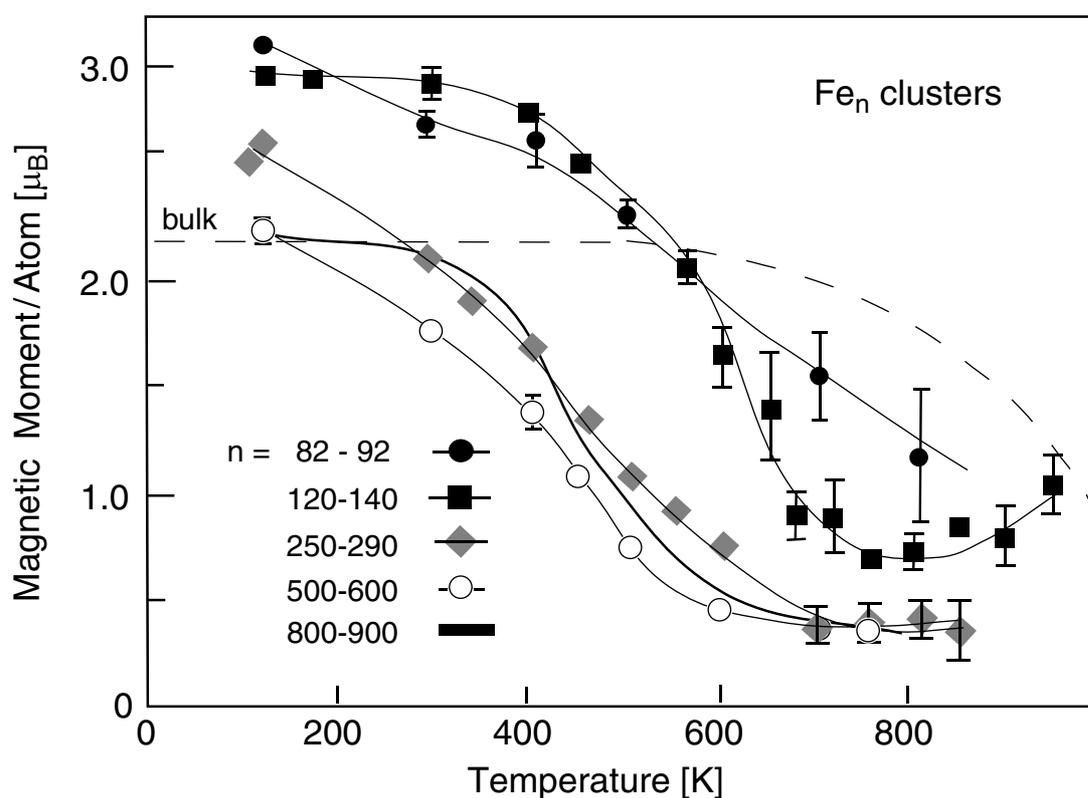
**Abbildung 2.2:** Berechnete magnetische Momente kleiner freier  $Fe_n$ -Cluster nach [61] (offene Kreise) und [62] (offene und ausgefüllte Quadrate). Vgl. Abbildung 2.1.

Freie  $Fe_n$ -Cluster weisen auch in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit ihres magnetischen Moments Besonderheiten auf. Zwar erreicht die Magnetisierung der  $Fe_n$ -Cluster, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, ab einer Größe von etwa 600 Atomen pro Cluster den Festkörperwert von  $2,2 \mu_B$ , im Temperaturverlauf weicht das magnetische Moment der  $Fe_n$ -Cluster jedoch auch noch bei Clustergrößen von 800–900 vom Verhalten des Festkörpers ab. Dies ist in Abbildung 2.3 illustriert. Als gestrichelte Linie ist die Magnetisierungskurve eines Eisenfestkörpers eingezeichnet. Der Wert von  $2,2 \mu_B$  nimmt mit zunehmender Temperatur ab; oberhalb der Curietemperatur von 1043 K verschwindet die Magnetisierung.

Die Magnetisierung der  $Fe_n$ -Cluster liegt bei tiefen Temperaturen zwar höher als  $2,2 \mu_B$ , fällt mit zunehmender Temperatur jedoch stärker ab als im Festkörper. Für Cluster mit einer Größe von 120–140 Atomen nimmt die Magnetisierung oberhalb von etwa 800 K mit steigender Temperatur sogar wieder zu.

Dieses Verhalten kann auf einen Phasenübergang von fcc- zu bcc-Strukturen der Cluster hindeuten, da Eisen in fcc-Struktur nur ein geringes magnetisches Moment aufweist.

Insgesamt zeigen kleine freie Übergangsmetallcluster ein interessantes magnetisches Verhalten mit teilweise stark erhöhten magnetischen Momenten und Phänomenen wie Superparamagnetismus oder *locked moment*-Magnetismus, die in Volumenfestkörpern



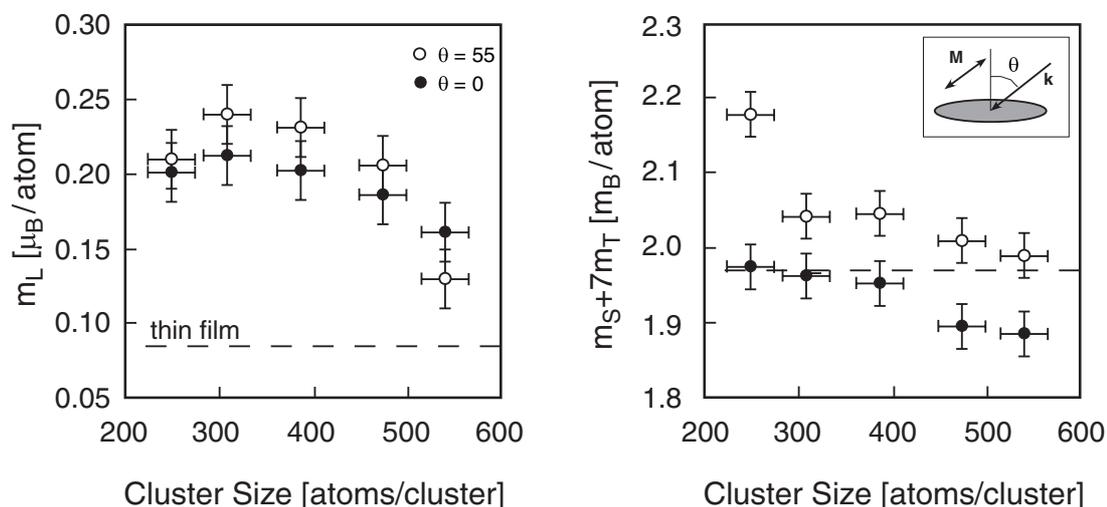
**Abbildung 2.3:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente freier  $Fe_n$ -Cluster nach [60]. Das Verhalten des Festkörpers ist als gestrichelte Linie eingezeichnet.

nicht zu beobachten sind. An kleinen Clustern lässt sich zudem das Wechselspiel von geometrischer Struktur und Magnetismus gut beobachten.

Wenn diese Cluster auf eine Oberfläche gebracht werden, können sich ihre Eigenschaften durch eine elektronische Wechselwirkung mit dem Substrat deutlich verändern. In den nächsten Abschnitten 2.3 und 2.4 wird daher kurz auf magnetische Eigenschaften deponierter Nanocluster sowie selbstorganisierter Nanostrukturen auf Oberflächen eingegangen.

## 2.3 Deponierte Nanocluster

Die magnetischen Eigenschaften dünner  $Fe_n$ -Nanoclusterschichten auf *highly oriented pyrolytic graphite* (HOPG) wurden für  $Fe_n$ -Nanocluster mit einer Größe von etwa 250–540 Atomen pro Cluster mit Synchrotronstrahlung untersucht [76–80]. Die Charakterisierung erfolgte durch eine Messung des in Abschnitt 3 erläuterten zirkularen magnetischen Röntgendiffraktions. Die Breite der Größenverteilung der Cluster in diesen Experimenten beträgt etwa  $\pm 25$ –50 Atome, die Bedeckung der Oberfläche beträgt bei



**Abbildung 2.4:** Magnetische Momente deponierter  $\text{Fe}_n$ -Nanocluster auf HOPG nach [79]. Links: magnetisches Bahnmoment und rechts: magnetisches Spinnmoment inklusive Dipolanteil  $m_T$  ermittelt aus XMCD-Spektren (vgl. Abschnitt 3). Dargestellt sind Werte für zwei verschiedene Geometrien. Ausgefüllte Kreise: Magnetfeld senkrecht zur Oberfläche und offene Kreise: Magnetfeld in einem Winkel von  $55^\circ$  zur Oberflächennormalen. Zum Vergleich sind die Werte einer  $300 \text{ \AA}$  dicken Eisenschicht auf HOPG als gestrichelte Linie eingezeichnet.

einer äquivalenten Schichtdicke von  $0,6 \text{ \AA}$  etwa 40%. Aus rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen ergibt sich die Größe der deponierten Cluster zu etwa 1-2 nm. Die wesentlichen Ergebnisse zu den magnetischen Eigenschaften dieser Teilchen sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

In Abbildung 2.4 ist rechts das magnetische Spinnmoment inklusive des in Abschnitt 3 diskutierten Anteils  $m_T$  dargestellt. Die mit offenen Kreisen dargestellten Werte zeigen das reine Spinnmoment; die Ergebnisse werden dahingehend interpretiert, dass  $m_T$  in diesem Fall zu einer Reduzierung des senkrecht zur Oberfläche gemessenen Feldes führt. Das magnetische Moment nimmt mit abnehmender Clustergröße zu, was durch einen erhöhten Anteil von Oberflächenatomen in den kleineren Clustern zu erklären ist. Die reduzierte Koordination der Atome führt durch den geringeren Überlapp der d-Orbitale zu schmaleren Bändern, wodurch sich im Vergleich mit einer ebenfalls auf HOPG getragenen  $300 \text{ \AA}$  dicken Eisenschicht erhöhte magnetische Momente ergeben [79]. Die magnetischen Spinnmomente der deponierten  $\text{Fe}_n$ -Nanocluster fallen allerdings, ebenso wie das Spinnmoment der dünnen Schicht, geringer als das Spinnmoment des Eisenfestkörpers aus. Die für die  $\text{Fe}_n$ -Nanocluster bestimmten Momente liegen damit auch unterhalb der Momente der entsprechenden freien Cluster.

Die im Vergleich mit bcc-Eisen geringen Spinnmomente der Nanocluster und der Eisenschicht können auf einen systematischen Fehler der Messungen hindeuten. Dennoch

zeigt sich auch hier eine deutliche Zunahme des Spinnmoments mit abnehmender Teilchengröße.

Aus den in Abbildung 2.4 gezeigten Ergebnissen winkelabhängiger Messungen können Rückschlüsse auf die magnetische Anisotropie gezogen werden. Die schwache Anisotropie des magnetischen Bahnmomentes wird als Zeichen für eine schwache magnetokristalline Anisotropie innerhalb der Schichtebene interpretiert. Den Clustern wird eine gemeinsame Vorzugsachse in Richtung der Oberflächennormalen zugeschrieben; in der Schichtebene weisen sie eine zufällige Verteilung der kristallographischen Orientierung auf.

Die starke Erhöhung des magnetischen Bahnmomentes der  $\text{Fe}_n$ -Cluster wird auf eine Aufhebung der im Kristallfeld stattfindenden Auslöschung des Bahnmomentes durch die reduzierte Symmetrie an der Clusteroberfläche zurückgeführt.

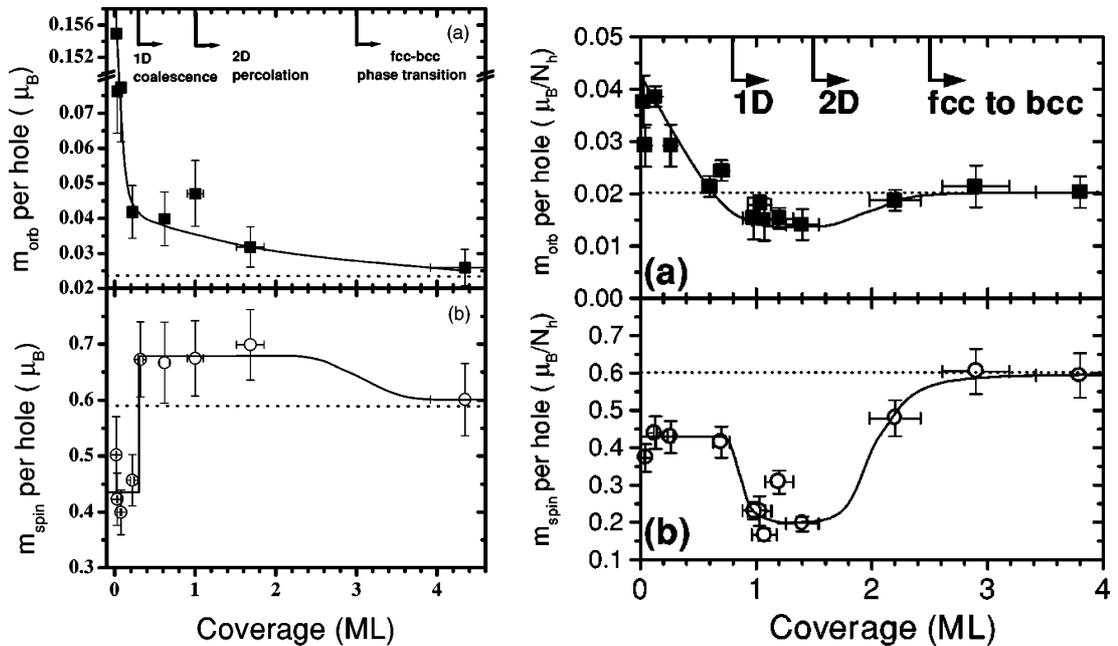
Die auf HOPG deponierten  $\text{Fe}_n$ -Nanocluster reagieren bei einer Temperatur von 40 K über den gesamten Größenbereich von 250–540 Atomen pro Cluster superparamagnetisch, wie aus Magnetisierungskurven geschlossen werden kann. Die *blocking temperature* der Cluster liegt unterhalb von 10 K.

## 2.4 Nanostrukturen auf Oberflächen

Die Selbstorganisation von Metallatomen auf Einkristalloberflächen bietet eine weitere Möglichkeit, die magnetischen Eigenschaften von Nanostrukturen im Submonolagenbereich zu untersuchen. Ein Beispiel hierfür sind selbstorganisierte Eisencluster und Inseln im Größenbereich von etwa 500–3000 Atomen auf einer Au(111)- [81] und einer Cu(111)-Oberfläche [82].

In Abbildung 2.5 sind links die magnetischen Bahn- und Spinnmomente von Eisen auf Au(111) [81] und rechts die von Eisen auf Cu(111) [82] in Abhängigkeit von der Bedeckung dargestellt. Die niedrigste Bedeckung von 0,03 ML Fe auf Cu(111) entspricht dabei einer Inselgröße von etwa 500 Atomen [82]; die Bedeckung der Au(111)-Oberfläche mit Eisenatomen reicht von 0,001–4 ML.

Auch diese Untersuchungen zeigen, dass die Geometrie der Teilchen einen entscheidenden Einfluss auf ihr magnetisches Verhalten hat. Sowohl auf Cu(111) als auch auf Au(111) wächst Eisen in geringer Bedeckung pseudomorph auf, bildet also eine fcc-Struktur; der Übergang zur stabilen bcc-Struktur des Eisenfestkörpers findet erst bei Bedeckungen oberhalb von 2–3 ML statt. Unterhalb der Grenze für eindimensionales Verschmelzen handelt es sich dabei um separate Teilchen auf der Oberfläche. Wie in Abbildung 2.5 zu erkennen ist, bilden diese geringen Bedeckungen von Fe sowohl auf auf Cu(111) als auch auf Au(111) einen Zustand, der ein Spinnmoment von etwa 0,4–



**Abbildung 2.5:** Magnetische Momente von Eisen auf Au(111) (links) und Cu(111) (rechts) in Abhängigkeit der Bedeckung [81, 82]. Im oberen Teil der Abbildung sind die Bahnmomente, im unteren Teil die Spinmomente pro 3d-Loch aufgetragen. Das magnetische Moment des Festkörpers ist als gestrichelte Linie eingetragen.

0,5  $\mu_B$  pro Loch aufweist und damit schwächer magnetisiert ist als der Festkörper. Während ein- und zweidimensionale Fe-Nanostrukturen auf Cu(111), in Abbildung 2.5 rechts gezeigt, bei einer Bedeckung von etwa 0,8–2 ML ein magnetisches Spinmoment aufweisen, das lediglich 0,2–0,3  $\mu_B$  pro Loch beträgt und sich beim Übergang von der fcc- zur bcc-Struktur im Bereich von 2–3 ML dem Festkörperwert annähert, zeigen ein- und zweidimensionale Fe-Nanostrukturen auf Au(111) im Bereich von etwa 0,5–2 ML, wie in Abbildung 2.5 links zu erkennen ist, ein erhöhtes Spinmoment von etwa 0,7  $\mu_B$  pro Loch, das mit dem fcc–bcc-Übergang auf den Festkörperwert von 0,58  $\mu_B$  pro Loch abfällt. Der Grund für das unterschiedliche magnetische Verhalten von Fe auf Cu(111) und Au(111) kann in den unterschiedlichen Gitterabständen der Substrate liegen. Eisen wächst auf Au(111) mit einer im Vergleich zum Festkörper in der Ebene um 12% vergrößerten Gitterkonstante auf [81], während der Unterschied der Gitterkonstanten für Eisen auf Cu(111) nur 2,5% beträgt.

Im Gegensatz zum Spinmoment ist das Bahnmoment der selbstorganisierten Eiseninseln bei geringen Bedeckungen gegenüber dem Festkörper stark erhöht. Auf Au(111) fällt es mit zunehmender Bedeckung auf den Festkörperwert von 0,02  $\mu_B$  pro Loch ab, während das Bahnmoment von Eisen auf Cu(111) bei der Bildung von eindimensionalen Strukturen unter das Bahnmoment des Festkörpers fällt und dieses erst mit dem fcc–bcc-Übergang erreicht. Das erhöhte Bahnmoment wird mit einer relativen Zu-

nahme des Anteils von Atomen an den Rändern der Nanostrukturen erklärt. Mit dem Einsetzen der Bildung eindimensionaler Ketten kommt es zu einer Abnahme von Randatomen und damit zu einer Abnahme des magnetischen Bahnmoments, die durch eine Relaxierung der Verspannung in den Ketten noch verstärkt werden kann.

Auch wenn die auf Cu(111), Au(111) und HOPG betrachteten Eisen-Nanostrukturen im Vergleich mit den in Abschnitt 7 betrachteten  $\text{Fe}_n$ -Clustern verhältnismäßig große Systeme darstellen, lassen sie doch zusammen mit den Ergebnissen der Experimente an freien Clustern größenabhängige magnetische Eigenschaften der deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster erwarten. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Frage der Wechselwirkung, die zwischen den  $\text{Fe}_n$ -Clustern und dem Substrat besteht.

## 2.5 Magnetische Anisotropie

Die magnetische Anisotropieenergie ist eine für die Beschreibung magnetischer Materialien wesentliche Eigenschaft. Sie ist die Energie, die aufgewandt werden muss, um die Magnetisierungsrichtung von einer leichten in eine schwere Magnetisierungsachse zu drehen [83]. Die magnetische Anisotropie legt also die Richtung der Magnetisierung in Bezug auf das Kristallgitter oder die geometrische Form eines Körpers fest. Darüber hinaus bestimmt die magnetische Anisotropieenergie, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, die thermische Stabilität der Magnetisierungsrichtung und die *blocking temperature* in Teilchen, die aus einer einzigen magnetischen Domäne bestehen [84, 85].

Die Richtung der leichten Magnetisierungsachse eines Festkörpers wird durch zwei konkurrierende Anisotropiebeiträge bestimmt: Die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die für die Formanisotropie verantwortlich ist und die Magnetisierung an der makroskopischen Form eines Körpers ausrichtet, sowie die Spin-Bahn-Wechselwirkung, welche die magnetokristalline Anisotropie verursacht und die Magnetisierung entlang bevorzugter Kristallachsen ausrichtet.

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung koppelt den Spin eines Elektrons an das von seiner Bahnbewegung um einen Ionenrumpf hervorgerufene Magnetfeld. Da die Bahnbewegung des Elektrons über diese Wechselwirkung mit den Ionenrümpfen an das Kristallgitter gekoppelt ist, kommt es zu einer Kopplung von Spin und Kristallgitter; das schwächere magnetische Bahnmoment kann über die magnetokristalline Anisotropie die Richtung des magnetischen Spinmoments bestimmen. Während das magnetische Spinmoment im Festkörper annähernd isotrop, d.h. unabhängig von der Magnetisierungsrichtung ist [86, 87], hängt der Betrag des magnetischen Bahnmoments von der kristallographischen Orientierung der Magnetisierung ab [43].

Die magnetokristalline Anisotropieenergie beträgt in Festkörpern etwa  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  eV pro Atom [1]; an Oberflächen und in Clustern kann sie dagegen  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  eV pro Atom betragen [43, 87, 88]; sie kann in niedrigdimensionalen Systemen die Anisotropieenergie

	Fe	Co	Ni
Kristallstruktur	bcc	hcp	fcc
$E_{MCA}$ [ $\mu\text{eV}$ ]	1,4	60	2,8
leichte Achse	[001]	[001]	[111]

**Tabelle 2.3:** Kristallstruktur, magnetokristalline Anisotropieenergie  $E_{MCA}$  and leichte Achsen der 3d-Ferromagneten Fe, Co und Ni [43, 89, 90].

dominieren und damit die Richtung leichter Magnetisierung festlegen.

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist ebenfalls die Ursache einer magnetoelastischen Wechselwirkung. Diese magnetoelastische Wechselwirkung führt neben der Magnetostriktion auch zu verzerrungs- oder spannungsinduzierten magnetoelastischen Anisotropiebeiträgen in ultradünnen Schichten [91].

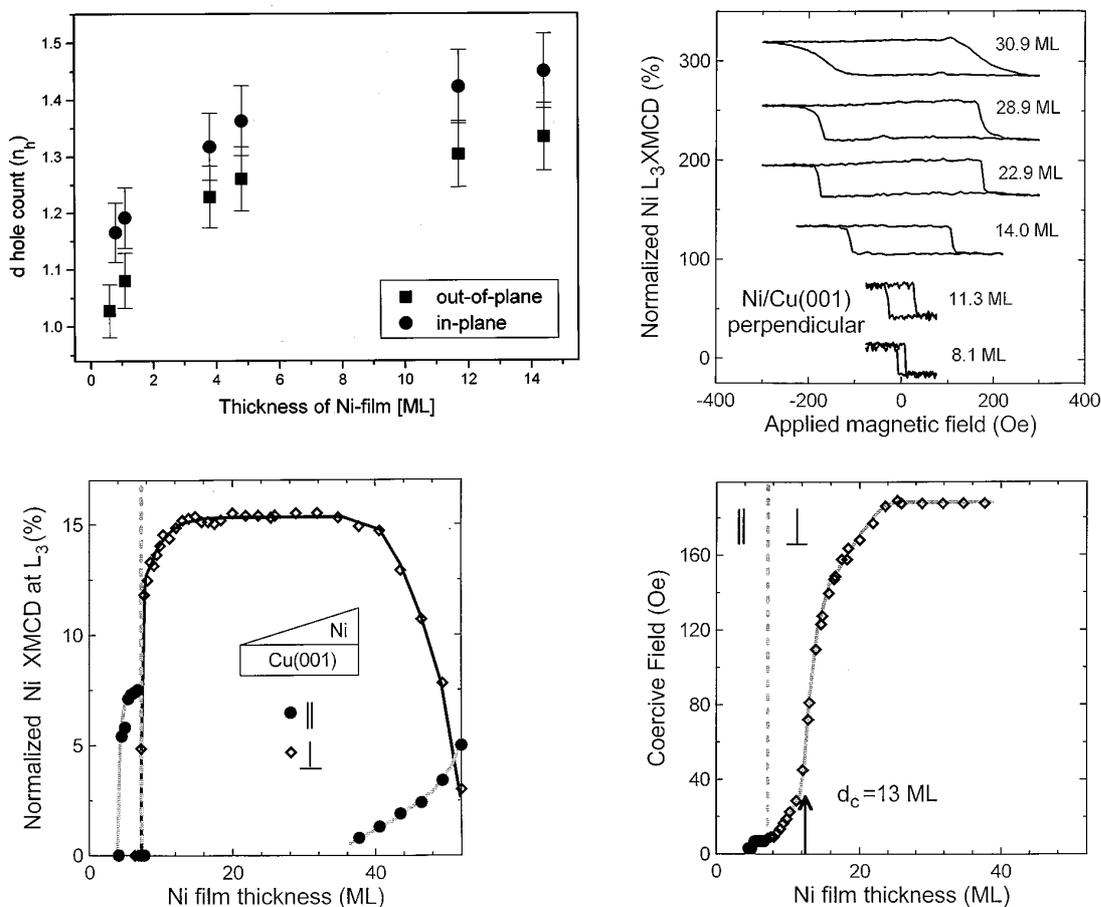
Die Formanisotropie bevorzugt in dicken Schichten immer eine Magnetisierung in der Schichtebene [43], während die in ultradünnen Schichten dominierenden Oberflächen- oder Grenzflächenbeiträge zur magnetischen Anisotropie eine Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Filmebene bevorzugen können, so dass es unterhalb einer gewissen Schichtdicke zu dem Auftreten einer senkrechten magnetischen Anisotropie kommen kann. Die leichte Magnetisierungsachse fällt dabei oftmals mit der Richtung des größten Bahnmoments zusammen [43].

Dieses Phänomen der senkrechten magnetischen Anisotropie, also einer für bestimmte Schichtdicken senkrecht zur Filmoberfläche liegenden magnetischen Vorzugsachse [1], tritt unter anderem in ultradünnen Fe/Ag(100)- [92, 93], Fe/Cu(100)- [94] und Co/Au(111)-Schichten [95] auf. Die senkrechte Magnetisierung ultradünnere Ni/Cu(100)-Schichten kommt jedoch durch andere Ursachen zustande, wie im nächsten Abschnitt erläutert wird.

## 2.6 Ultradünne magnetische Schichten: Ni/Cu(100)

Als Unterlage für die deponierten Cluster wurden ultradünne Nickelschichten auf einem Cu(100)-Substrat gewählt, da diese Schichten innerhalb eines relativ großen Schichtdickenbereiches mit gleichbleibendem magnetischen Moment senkrecht zur Oberfläche remanent magnetisiert werden können [96–98]. Bei Schichtdicken unterhalb von 7–9 ML liegt die leichte magnetische Achse der Ni/Cu(100)-Schichten in der Filmebene [99], im Bereich von etwa 7–9 ML bis über 40 ML hinaus senkrecht dazu. Für dickere Filme kippt die Magnetisierung wieder in die Schichtebene zurück [96].

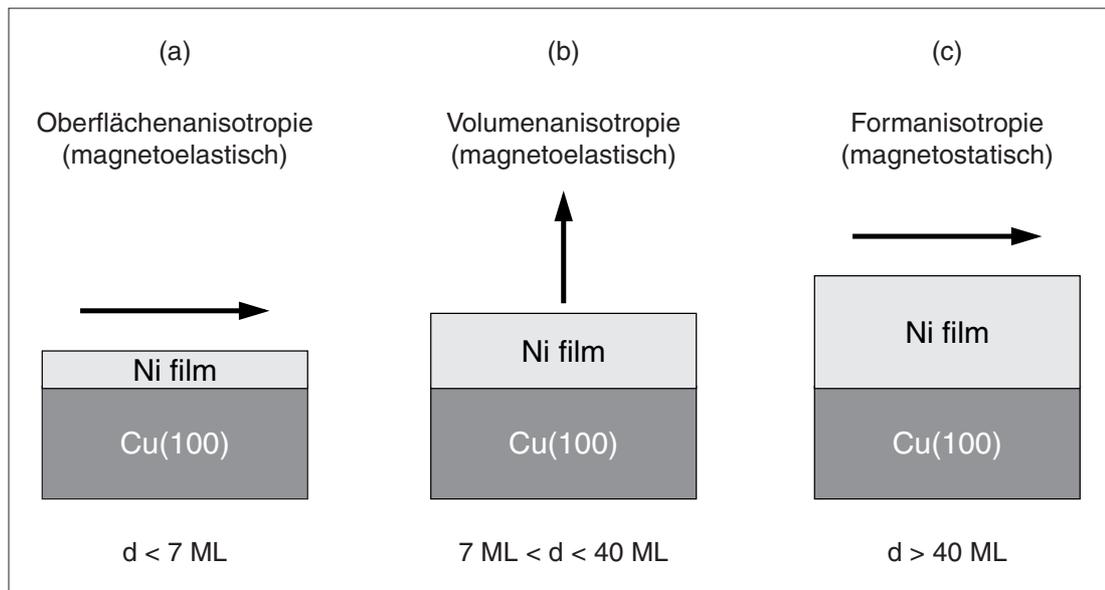
Wie in Abschnitt 2.5 angesprochen, tritt eine senkrechte magnetische Anisotropie unter anderem in ultradünnen Fe/Ag(100)- [92, 93], Fe/Cu(100)- [94] und Co/Au(111)-Schichten [95] auf. Allerdings ist der entsprechende Schichtdickenbereich für die meisten



**Abbildung 2.6:** Oben links: Anzahl der Nickel  $d$ -Löcher als Funktion der Ni/Cu(100)-Schichtdicke [46]; oben rechts: Hysteresekurven von Ni/Cu(100)-Schichten unterschiedlicher Dicke [100]; unten links: Schichtdickenabhängigkeit der remanenten senkrechten Magnetisierung [100] und unten rechts: Koerzitivfeldstärke gegen Ni/Cu(100)-Schichtdicke [100].

Systeme sehr eng und liegt bei nur wenigen Monolagen, so dass die Präparation der Filme für eine gleichbleibende Magnetisierung der Unterlage sehr viel genauer erfolgen muss, als dies für Ni/Cu(100)-Filme mit vergleichsweise großen Toleranzen in der Schichtdicke erforderlich ist. Dieses ungewöhnliche Verhalten der senkrechten magnetischen Anisotropie in Ni/Cu(100)-Schichten kann durch das epitaktische Wachstum von Nickel auf Cu(100) und die große magnetoelastische Kopplungskonstante erklärt werden.

Die Gitterkonstanten von fcc-Nickel mit  $3,54 \text{ \AA}$  und fcc-Kupfer mit  $3,61 \text{ \AA}$  unterscheiden sich nur geringfügig. Bis zu einer Dicke von etwa 10 ML wächst Nickel auf Kupfer daher in einer tetragonal verzerrten fct-Struktur auf. In der Schichtebene beträgt die Ni/Cu(100)-Gitterkonstante  $3,61 \text{ \AA}$ , senkrecht dazu  $3,46 \text{ \AA}$  [99]. In dickeren Schichten nimmt die Ni/Cu(100)-Gitterkonstante den fcc-Wert von  $3,54 \text{ \AA}$  an, die Verspannung



**Abbildung 2.7:** Dominierende Anisotropiebeiträge und magnetische Vorzugsrichtungen in ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten.

der Schicht lässt nach.

In ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten bestimmen die magnetostatische Formanisotropie, die magnetoelastische Volumenanisotropie und die magnetoelastische Ober- und Grenzflächenanisotropie die bevorzugte Richtung der Magnetisierung [99, 101, 102]. Die senkrechte Magnetisierung der Ni/Cu(100)-Schichten beruht auf der tetragonalen Verzerrung der fct-Nickelschichten [99, 102].

Wie in Abbildung 2.7 (a) dargestellt, überwiegt in sehr dünnen Schichten der magnetoelastische Beitrag zur Oberflächenanisotropie, welche die Magnetisierungsrichtung in der Schichtebene bevorzugt. Mit zunehmender Schichtdicke führt eine große magnetoelastische Kopplungskonstante über die in der Ebene um 2,5 % [99, 101] gedehnten Nächstnachbarabstände zu einem hohen magnetoelastischen Beitrag zur Volumenanisotropie. Dieser magnetoelastische Beitrag bevorzugt eine Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche. Übersteigt dieser Beitrag ab einer gewissen Schichtdicke die Beiträge der Ober- und Grenzflächenanisotropie sowie der magnetostatischen Formanisotropie [103], so liegt die leichte Achse, wie in Abbildung 2.7 (b) dargestellt, in Richtung der Oberflächennormalen. Mit weiter zunehmender Schichtdicke lässt die Verspannung der Schicht nach und der Anteil der magnetoelastischen Anisotropieenergie geht entsprechend zurück. Wie in Abbildung 2.7 (c) skizziert, dominiert die Formanisotropie in dicken Schichten und zwingt die Magnetisierung in die Schichtebene.

Mit der Schichtdicke ändern sich die elektronischen Eigenschaften der Ni/Cu(100)-Schichten. Die Anzahl der d-Löcher nimmt von 1,45 für 14 ML Ni/Cu(100) auf etwa

1,05 für 1 ML Ni/Cu(100) ab [46]. Die Zunahme der d-Band Füllung mit abnehmender Schichtdicke wird durch einen Ladungstransfer von Kupfer zu Nickel erklärt, der von der Hybridisierung der Nickel und Kupfer d-Bänder herrührt. Für die Auswertung in Abschnitt 6.3 wird die Anzahl der d-Löcher der Ni/Cu(100)-Schichten mit einer Schichtdicke von  $\geq 20$  ML gleich 1,45 gesetzt.

Die magnetischen Momente der  $\text{Fe}_n$ -Cluster sind durch die Austauschkopplung mit den ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten ausgerichtet; die Unterlage der  $\text{Fe}_n$ -Cluster dient als Permanentmagnet. Diese Art der Magnetisierung bietet den Vorteil, dass während der Aufnahme der polarisationsabhängigen Rumpfniveauabsorption im Bereich der Probe keine starken Magnetfelder angelegt werden müssen, die die über die Elektronenausbeute gemessenen Absorptionsspektren verfälschen könnten.

Ni/Cu(100)-Schichten weisen je nach Schichtpräparation ein magnetisches Moment von etwa  $0,6 \mu_B$  pro Atom auf [104] und unterscheiden sich damit in der Magnetisierung kaum vom Nickel-Festkörper.

Auf die Präparation der ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten wird in Abschnitt 6.3 genauer eingegangen; hier werden auch die magnetischen Spin- und Bahnmomente der Ni/Cu(100)-Schichten diskutiert.

## Kapitel 3

# Theoretische Grundlagen des Röntgendiffraktion

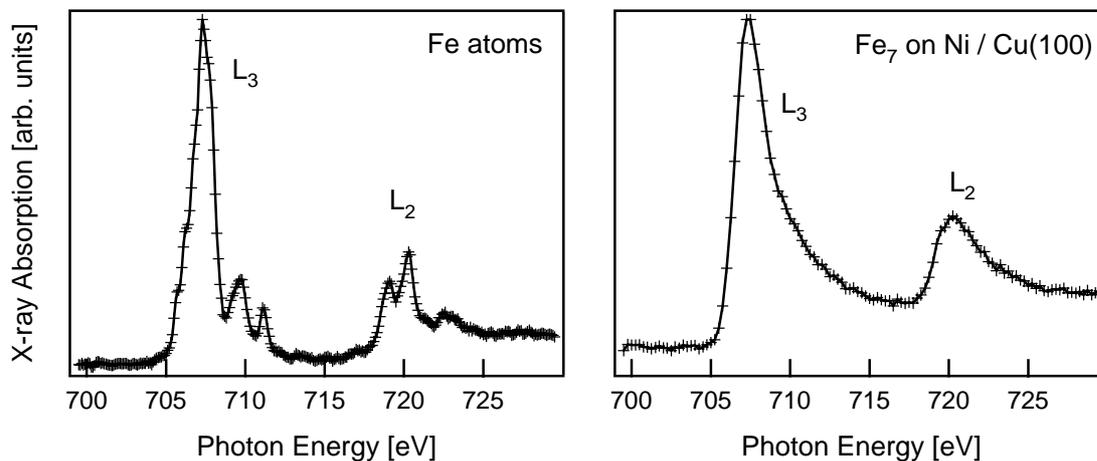
Mit Dichroismus wird allgemein eine Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der relativen Orientierung der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts zu einer Vorzugsachse des Absorbers bezeichnet [105]. Dieser Effekt wurde für sichtbares Licht bereits 1815 von J. B. Biot an Turmalinkristallen beobachtet.

Der Effekt des zirkularen magnetischen Röntgendiffraktion (XMCD) in der Rumpfab-sorption wurde 1975 von J. L. Erskine und E. A. Stern [106] vorhergesagt. Zirkularer magnetischer Röntgendiffraktion tritt dann auf, wenn sich der Röntgenabsorp-tionsquerschnitt einer magnetisierten Probe für rechts- und linkszirkular polarisierte Röntgenstrahlung unterscheidet.

Experimentell wurde der zirkulare magnetische Röntgendiffraktion im harten Rönt-genbereich an der Eisen K-Kante zum ersten Mal 1987 von G. Schütz und Mitarbeitern [107], im weichen Röntgenbereich an den Nickel  $L_{2,3}$ -Kanten erstmals 1990 von C. T. Chen und Mitarbeitern [108] nachgewiesen. Inzwischen liegt eine Vielzahl von theoretischen und experimentellen Arbeiten zum XMCD vor [28, 44, 48, 86, 97, 98, 108–126].

### 3.1 Innerschalenabsorption

Die Rumpfniveauspektroskopie ist eine Methode, die sich hervorragend zur Untersu-chung der elektronischen Eigenschaften von Atomen und Festkörpern eignet [127]. Einer der wesentlichen Vorzüge dieser Methode liegt in der elementspezifischen Anregung an lokalisierten Rumpfniveauständen mit charakteristischen Bindungsenergien. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, auch in heterogenen, d.h. aus unterschiedlichen Elementen bestehenden Proben, gezielt die Eigenschaften eines Konstituenten zu untersuchen. Dies

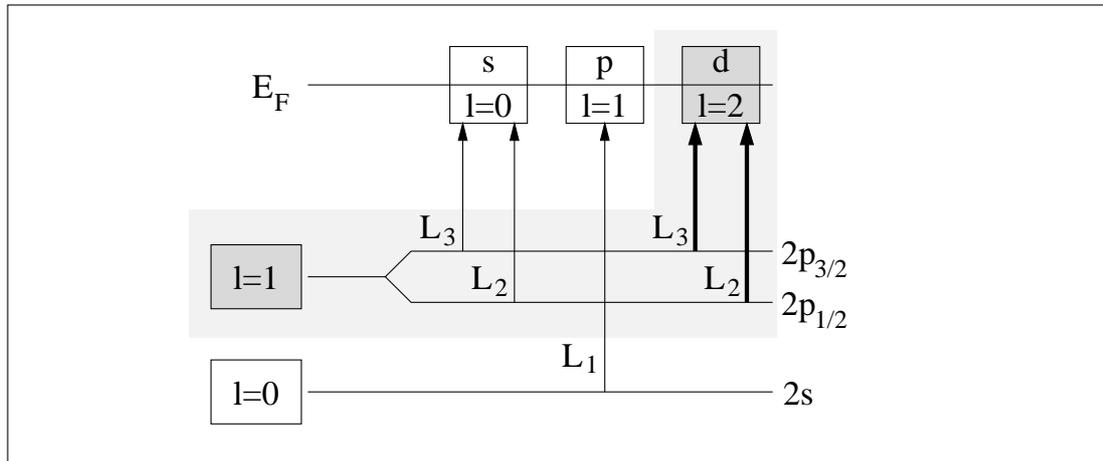


**Abbildung 3.1:** Röntgenabsorption an den  $L_{2,3}$ -Kanten freier Eisenatome (links) und deponierter  $Fe_7$ -Cluster auf  $Ni/Cu(100)$ . Die Spin-Bahn-Aufspaltung im Rumpfniveau beträgt etwa 13 eV. Die im freien Atom erkennbaren Multipletts können im deponierten Cluster nicht aufgelöst werden. Das Spektrum der Eisenatome wurde freundlicherweise von M. Martins [128] zur Verfügung gestellt.

ist besonders für geringe Bedeckungen von Adatomen und Clustern auf Oberflächen von Bedeutung, da die Anregung des Clusters von derjenigen der Unterlage getrennt werden kann. Auch für Schicht- und Mischsysteme ist die elementspezifische Anregung von Vorteil.

Bei der Innerschalenabsorption eines Photons im Festkörper wird ein Elektron aus einem Rumpfniveau in einen gebundenen Zustand oberhalb des Fermineaus  $E_F$  angehoben. Da die Anregung an lokalisierten Rumpfniveauständen erfolgt, gelten die Dipolauswahlregeln unter Berücksichtigung der Symmetrie des Gesamtsystems. Die Oszillatorstärke eines Übergangs ist nach Fermis goldener Regel proportional zur unbesetzten Zustandsdichte oberhalb der Fermienergie  $E_F$ . Die Rumpfniveauabsorption ist damit eine lokale Sonde für die unbesetzte elektronische Zustandsdichte eines Systems, wobei die unbesetzten Zustände auf die Anwesenheit des Rumpflochs reagieren. Bei Rumpfständen mit einem nichtverschwindenden Drehimpuls führen die unterschiedlichen Kopplungsmöglichkeiten von Spin und Bahndrehimpuls des Rumpfloches zu einer Spin-Bahn-Aufspaltung des Rumpfniveaus, die für die  $2p \rightarrow 3d$ -Anregung der ferromagnetischen 3d-Übergangsmetalle im Bereich von 10–20 eV liegt, wie in Abbildung 3.1 zu erkennen ist. Darüber hinaus koppelt das Rumpfloch über die Coulomb-Wechselwirkung stark an die Valenzelektronenzustände. In den Übergangsmetallen müssen daher Endzustandsmultipletts berücksichtigt werden [28, 129, 130]. Diese Multipletts können zwar, wie aus Abbildung 3.1 ersichtlich, im freien Eisenatom [128], nicht aber in den deponierten  $Fe_n$ -Clustern aufgelöst werden.

Die Absorption eines Röntgenphotons an den  $L_{2,3}$ -Kanten eines 3d-Übergangsmetalls



**Abbildung 3.2:** Absorption eines Röntgenphotons an den L-Kanten der 3d-Übergangsmetalle. Hier werden nur die dunkel unterlegten  $2p \rightarrow 3d$ -Übergänge betrachtet.

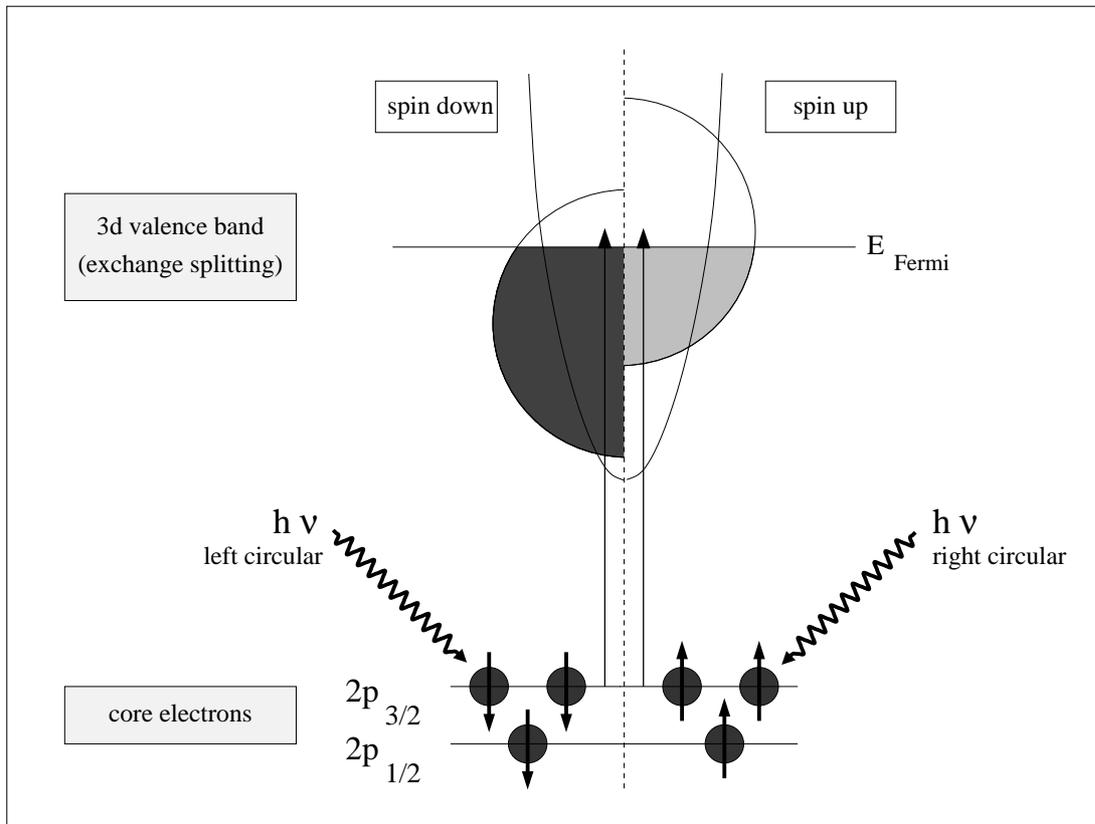
ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Nach den Dipolauswahlregeln sind von den 2p-Niveaus aus sowohl Übergänge in s- als auch d-artige Zustände möglich. Allerdings überwiegt die in Abbildung 3.2 dunkel unterlegte  $2p \rightarrow 3d$ -Anregung bei weitem; der Anteil von  $2p \rightarrow 3s$ -Anregungen macht nur ca. 5% der Gesamtintensität aus [131]. Die Ursache hierfür liegt in der stärkeren Lokalisierung der 3d-Zustände, die zu einem höheren Überlapp mit den 2p-Zuständen führt als mit den delokalisierten 4s-Zuständen. Dies führt zu einem im Vergleich zum  $p \rightarrow d$ - sehr kleinen radialen  $p \rightarrow s$ -Übergangsmatrixelement.

### 3.2 Zirkularer magnetischer Röntgendifferenz

Der zirkulare magnetische Röntgendifferenz in der Rumpfniveauabsorption kann in einem Einelektronenbild anschaulich als Zweistufenprozess [48, 86, 105, 109] beschrieben werden. In Abbildung 3.3 ist das Prinzip des XMCD schematisch dargestellt.

In einem gedachten ersten Schritt erfolgt die Absorption eines zirkular polarisierten Röntgenphotons an einem Spin-Bahn-aufgespaltenen Rumpfniveaustand; die Spin-Bahn-Aufspaltung wird hier also zur Veranschaulichung als Anfangszustandseffekt behandelt. In den 3d-Übergangsmetallen sind dies in der Regel die in den Abbildungen 3.2 und 3.3 eingezeichneten  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Zustände, da die magnetischen Momente eines Ferromagneten von den 3d-Elektronen getragen werden und über  $2p \rightarrow 3d$ -Übergänge Informationen über die unbesetzten 3d-Zustände erhalten werden.

Das absorbierte zirkular polarisierte Photon überträgt seinen Bahndrehimpuls  $\pm \hbar$  auf das gedachte Photoelektron. Da rechtszirkular polarisierte Photonen die Helizität  $+1$  besitzen, übertragen sie bei der Absorption den Drehimpuls  $+\hbar$ ; linkszirkular polari-

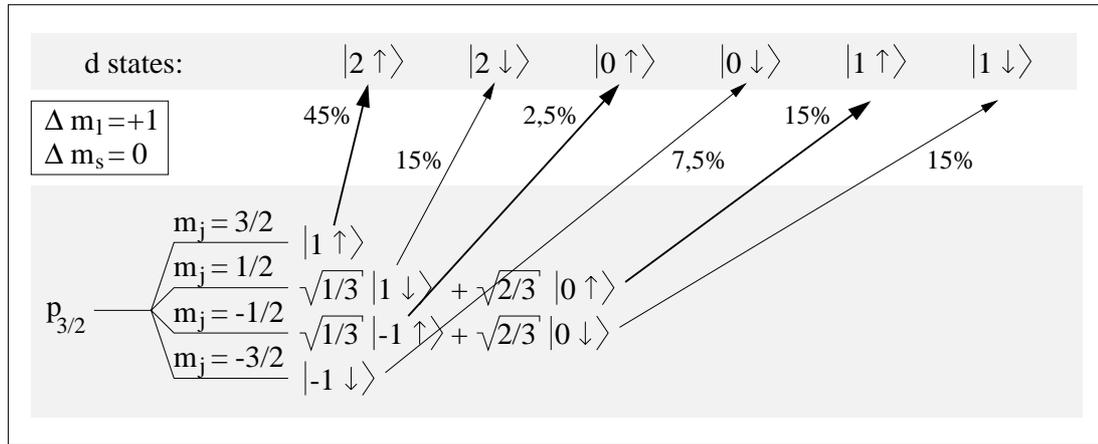


**Abbildung 3.3:** Prinzip des zirkularen magnetischen Röntgendifferenzierung in der Rumpfniveaubesorption. Durch Einstrahlung des zirkular polarisierten Lichts kommt es an den Spin-Bahn-aufgespaltenen  $L_{2,3}$ -Kanten zu bevorzugten Übergängen von spin up- bzw. spin down-Elektronen. Diese Elektronen dienen als Sonde für den Spin der leeren Valenzzustände oberhalb des Fermi-niveaus.

sierte Photonen mit Helizität  $-1$  übertragen einen Drehimpuls von  $-\hbar$ . Die Händigkeit zirkular polarisierter Strahlung ist nicht eindeutig definiert; teilweise [132] wird auch einer anderen Konvention gefolgt, in der rechtszirkular polarisierte Strahlung den Drehimpuls  $-\hbar$  trägt.

Bei der Anregung an einem Spin-Bahn-aufgespaltenen Rumpfniveaubesetzung kann der Drehimpuls des Photons durch die Spin-Bahn-Kopplung teilweise auf den Spin des Photoelektrons übertragen werden [105]. Aufgrund dieses Fano-Effekts [133, 134] erfährt das im gedachten ersten Schritt emittierte Photoelektron eine effektive Spinpolarisation. In Abbildung 3.4 ist die Spinpolarisation des Elektrons für den Fall der Absorption eines rechtszirkular polarisierten Photons und einer  $2p \rightarrow 3d$ -Anregung dargestellt. In diesem Fall ergibt sich bei vollständiger zirkularer Polarisation des Photons aus der Betrachtung der Clebsch-Gordon-Koeffizienten ein Übergang von 62,5 % spin up- und 37,5 % spin down-Elektronen.

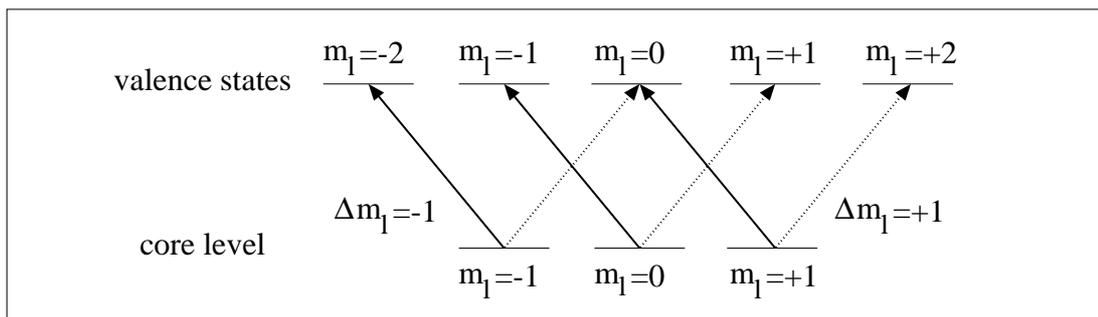
Da rechts- und linkszirkular polarisierte Photonen einen entgegengesetzten Drehimpuls



**Abbildung 3.4:** Prinzip der Spinpolarisation (Fano-Effekt) im zirkularen magnetischen Röntgendichroismus bei Absorption eines rechtszirkular polarisierten Photons an der  $L_3$ -Kante. In diesem Fall ergibt sich ein Übergang von 62,5% spin up- und 37,5% spin down-Elektronen.

übertragen, werden bei der Absorption rechts- bzw. linkszirkular polarisierter Photonen aus einem Rumpfniveaustand Photoelektronen mit entgegengesetzter Spinpolarisation emittiert. Ebenso besitzen die  $L_3$ - und  $L_2$ -Zustände eine entgegengesetzte Spin-Bahn-Kopplung  $l + s$  bzw.  $l - s$ , so dass die Spinpolarisation eines Photoelektrons nach Absorption eines zirkular polarisierten Photons für diese beiden Kanten ebenfalls entgegengesetzt ist.

In einem gedachten zweiten Schritt der Anregung dient die austauschtaufgespaltene Valenzschale als Detektor für den Spin des Photoelektrons, bzw. der Spin des Photoelektrons als Sonde für die spinaufgelöste Zustandsdichte der Valenzschale. Auf diese Weise wird eine Information über die Anzahl der spin up- bzw. spin down-Löcher in der Valenzschale und damit über das magnetische Spinnmoment gewonnen. Die Quantisierungsachse ist dabei durch die Magnetisierungsrichtung der Probe gegeben. Das Photoelektron dient im zweiten Schritt gleichzeitig auch als Sonde für den Bahn-



**Abbildung 3.5:** Sensitivität des XMCD auf Bahnmagnetismus

drehimpuls der Valenzschale. Dies ist in Abbildung 3.5 veranschaulicht. Aufgrund der Drehimpulserhaltung können rechtszirkular polarisierte Photonen nur Übergänge mit  $\Delta m_l = +1$  und linkszirkular polarisierte Photonen solche mit  $\Delta m_l = -1$  bewirken. Sind die Zustände mit Bahndrehimpulsquantenzahlen  $\pm m_l$  der Valenzschale ungleich besetzt, so wird sich daraus ein Unterschied in der Absorption von Photonen entgegengesetzter Helizität ergeben.

Mit Hilfe von XMCD-Summenregeln lassen sich aus den polarisationsabhängig gemessenen Absorptionsspektren quantitative Informationen über die Erwartungswerte des Spins  $\langle S_z \rangle$  und des Bahndrehimpulses  $\langle L_z \rangle$  [28, 110, 111, 113, 114, 125, 126] und daraus Informationen über die magnetischen Spin- und Bahnmomente  $m_S$  und  $m_L$

$$\begin{aligned} m_S &= -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \langle S_z \rangle \\ m_L &= -\frac{\mu_B}{\hbar} \langle L_z \rangle \end{aligned} \quad (3.1)$$

gewinnen, wobei  $g_s \approx 2$ .

In einer allgemeinen Formulierung [126, 131, 132, 135] für einen  $c l^n \rightarrow c^{-1} l^{n+1}$ -Dipolübergang aus einem Rumpfniveaustand mit Bahndrehimpuls  $c$  in einen Valenzzustand mit Bahndrehimpuls  $l$  und Besetzungszahl  $n$  sowie einer Quantisierungsachse in  $z$ -Richtung lauten diese Summenregeln:

$$\frac{\int_{j_++j_-} (\sigma^+ - \sigma^-) d\omega}{\int_{j_++j_-} (\sigma^+ + \sigma^0 + \sigma^-) d\omega} = \frac{1}{2} \frac{l(l+1) + 2 - c(c+1)}{l(l+1)(4l+2-n)} \langle L_z \rangle \quad (3.2)$$

für den Grundzustandserwartungswert  $\langle L_z \rangle / \hbar$  des Bahndrehimpulses pro Lochzustand und

$$\begin{aligned} &\frac{\int_{j_+} (\sigma^+ - \sigma^-) d\omega - [(c+1)/c] \int_{j_-} (\sigma^+ - \sigma^-) d\omega}{\int_{j_++j_-} (\sigma^+ + \sigma^0 + \sigma^-) d\omega} = \\ &\quad \frac{l(l+1) - 2 - c(c+1)}{3c(4l+2-n)} \langle S_z \rangle + \\ &\quad \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6cl(l+1)(4l+2-n)} \langle T_z \rangle \end{aligned} \quad (3.3)$$

für die Grundzustandserwartungswerte des Spins  $\langle S_z \rangle / \hbar$  und des magnetischen Dipoloperators  $\langle T_z \rangle / \hbar$  pro Lochzustand. Hierbei sind  $j_+ = c + \frac{1}{2}$  und  $j_- = c - \frac{1}{2}$  die

beiden Linien eines Spin-Bahn-aufgespaltenen Rumpfniveaus,  $c$  und  $l$  die Bahndrehimpulsquantenzahlen des Rumpfniveau- und Valenzzustandes und  $n$  die Besetzungszahl der  $l$ -Schale im Grundzustand.  $(4l + 2 - n) = n_h$  ist entsprechend die Anzahl der Lochzustände in der  $l$ -Schale. Die integrierten Größen  $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$  und  $\sigma^0$  bezeichnen ein mit paralleler bzw. antiparalleler Orientierung von Helizität  $\vec{\sigma}$  und Magnetisierung  $\vec{M}$ , sowie ein mit linear polarisiertem Licht und parallel zur Magnetisierungsachse orientiertem Polarisationsvektor aufgenommenes Absorptionsspektrum. Die Summenregeln (3.2) und (3.3) gelten für vollständige zirkulare Polarisation der anregenden Strahlung in  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$ ; bei der Anwendung muss der unvollständige Polarisationsgrad über einen Korrekturfaktor berücksichtigt werden.

Die Summenregeln des zirkularen magnetischen Röntgendichroismus erlauben also die getrennte Bestimmung der magnetischen Spin- und Bahnmomente. Trotz theoretischer Limitierungen und experimenteller Schwierigkeiten [44, 110] bei der Anwendung, auf die weiter unten eingegangen wird, konnte die Gültigkeit dieser Summenregeln zumindest für Volumenfestkörper auch experimentell gezeigt werden [124].

Der Erwartungswert  $\langle T_z \rangle$  des magnetischen Dipoloperators  $\vec{T}$  mit

$$\vec{T} = \vec{S} - 3 \hat{r} (\hat{r} \cdot \vec{S}) \quad (3.4)$$

der in der Spinsummenregel (3.2) auftritt, ist ein Maß für die Anisotropie der intraatomaren Spinverteilung bei einer Verzerrung der Ladungswolke innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle [48, 86], die durch Spin-Bahn-Wechselwirkung oder Kristallfeldeffekte hervorgerufen werden kann. Bei einer Entwicklung der Magnetisierung  $M$  nach Multipolmomenten der Spinverteilung beschreibt  $\langle T_z \rangle$  die Spindichteanisotropie in niedrigster Ordnung.

$$\begin{aligned} M &= m_S + \frac{m_D^\alpha}{2} + \dots \\ &= -2 \frac{\mu_B}{\hbar} \langle S_z \rangle - \frac{\mu_B}{\hbar} \langle T_z \rangle + \dots \end{aligned} \quad (3.5)$$

Dabei beschreibt  $m_S = -2 (\mu_B/\hbar) \langle S_z \rangle$  den Monopolterm und  $(m_D^\alpha/2) = -\mu_B \langle T_z \rangle$  den Dipolterm der Multipolentwicklung, obwohl es sich anschaulich um Dipol- und Quadrupolterme handelt.  $\vec{T}$  wird in der Literatur trotzdem als magnetischer Dipoloperator bezeichnet. Der Term  $(\mu_B/\hbar) \langle T_z \rangle$  in Gleichung (3.5) wird teilweise auch mit  $m_T$  bezeichnet.

Mit dem Spinoperator  $\vec{S}$  und dem Quadrupoloperator  $\underline{Q}$  der intraatomaren Ladungsverteilung mit  $Q_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} - 3 (r_\alpha r_\beta / r^2)$  und  $\alpha, \beta = x, y, z$  gilt:

$$\begin{aligned}
 T_\alpha &= \left[ \vec{\mathbf{S}} - 3\hat{\mathbf{r}} \left( \hat{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{S}} \right) \right]_\alpha \\
 &= S_\alpha - 3\hat{r}_\alpha \sum_\beta \hat{r}_\beta S_\beta \\
 &= S_\alpha - 3 \sum_\beta \hat{r}_\alpha \hat{r}_\beta S_\beta \\
 &= \sum_\beta \delta_{\alpha\beta} S_\beta - 3 \sum_\beta \hat{r}_\alpha \hat{r}_\beta S_\beta \\
 &= \sum_\beta (\delta_{\alpha\beta} S_\beta - 3\hat{r}_\alpha \hat{r}_\beta S_\beta) \\
 &= \sum_\beta (\delta_{\alpha\beta} - 3\hat{r}_\alpha \hat{r}_\beta) S_\beta \\
 &= \sum_\beta Q_{\alpha\beta} S_\beta \\
 &= \left( \underline{\mathbf{Q}} \cdot \vec{\mathbf{S}} \right)_\alpha \quad (\text{für } \alpha, \beta = x, y, z)
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

so dass der magnetische Dipoloperator  $\vec{\mathbf{T}}$  auch als

$$\begin{aligned}
 \vec{\mathbf{T}} &= \underline{\mathbf{Q}} \cdot \vec{\mathbf{S}} \\
 &= \frac{1}{2} \underline{\mathbf{Q}} \cdot \hat{\mathbf{S}}
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

bzw. [136]:

$$\vec{\mathbf{T}} = \frac{1}{2} \left( \underline{\mathbf{Q}}^\uparrow - \underline{\mathbf{Q}}^\downarrow \right) \cdot \hat{\mathbf{S}} \tag{3.8}$$

geschrieben werden kann. Dabei ist  $\hat{\mathbf{S}}$  der Einheitsvektor entlang der Spinquantisierungsachse und  $\underline{\mathbf{Q}}^\uparrow$  bzw.  $\underline{\mathbf{Q}}^\downarrow$  die Quadrupoloperatoren für spin up- und spin down-Elektronen. Diese Darstellungen von  $\vec{\mathbf{T}}$  verdeutlicht den engen Zusammenhang von Ladungs- und Spindichteanisotropie. Aus den Formulierungen (3.7) und (3.8) ist ersichtlich, dass  $\vec{\mathbf{T}}$  und  $\vec{\mathbf{S}}$  nur dann kollinear sind, wenn  $\vec{\mathbf{S}}$  ein Eigenvektor von  $\underline{\mathbf{Q}}^\uparrow$  bzw.  $\underline{\mathbf{Q}}^\downarrow$  ist. Dies ist in der Regel dann der Fall, wenn die Spins entlang einer hochsymmetrischen Achse des Kristalls ausgerichtet sind.

Anschaulich stellt der Erwartungswert  $\langle T_z \rangle$  den Unterschied in den Quadrupolmomenten der Ladungsverteilung für spin up- und spin down-Elektronen [114] in der Wigner-Seitz-Zelle dar, wie in Gleichung (3.8) durch die Aufspaltung in einen spin up- und einen spin down-Term angedeutet ist. Für den Fall einer schwachen Spin-Bahn-Kopplung, d.h. einer schwachen Kopplung der Spins an das Kristallgitter ist die Ladungsverteilung  $Q_{\alpha\beta}$  weitgehend unabhängig von der Orientierung der Spins  $S_\beta$ . Sie wird auch durch Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes nicht beeinflusst.

Für die Erwartungswerte  $\langle T_\alpha \rangle$  mit  $\alpha = x, y, z$  eines Systems, dessen Spins durch Anlegen eines hinreichend starken äußeren Feldes vollständig entlang der Achse  $\alpha$  ausgerichtet sind, gilt

$$\begin{aligned}
 \langle T_\alpha \rangle &= \langle d | T_\alpha | d \rangle \\
 &= \left\langle \sum_i d_i \left| T_\alpha \right| \sum_i d_i \right\rangle \\
 &= \sum_i \langle d_i | T_\alpha | d_i \rangle \\
 &= \sum_i \left\langle d_i \left| \sum_\beta Q_{\alpha\beta} S_\beta \right| d_i \right\rangle \\
 &= \sum_i \left\langle d_i \left| \sum_\beta \left( \delta_{\alpha\beta} - 3 \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right) S_\beta \right| d_i \right\rangle \\
 &= \sum_i \left\langle d_i \left| \left( \delta_{\alpha\alpha} - 3 \frac{r_\alpha r_\alpha}{r^2} \right) S_\alpha \right| d_i \right\rangle \\
 &= \sum_i \left( -\frac{\hbar}{2\mu_B} m_S^i \right) \left\langle d_i \left| 1 - 3 \frac{r_\alpha r_\alpha}{r^2} \right| d_i \right\rangle \\
 &= -\frac{\hbar}{2\mu_B} \sum_i m_S^i Q_\alpha^i
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

wobei  $Q_\alpha^i = \langle d_i | Q_{\alpha\alpha} | d_i \rangle$  die Erwartungswerte der Diagonalelemente des Quadrupoloperators der Ladungsverteilung in den Zuständen  $d_i = d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2-3r^2}$  sind.

In Kugelkoordinaten ergibt sich die  $z$ -Komponente  $T_z$  von  $\vec{T}$  als

$$T_z = \frac{1}{2} S_z \cdot (1 - 3 \cos^2 \vartheta) \tag{3.10}$$

Mit der Rekursionsrelation [137]

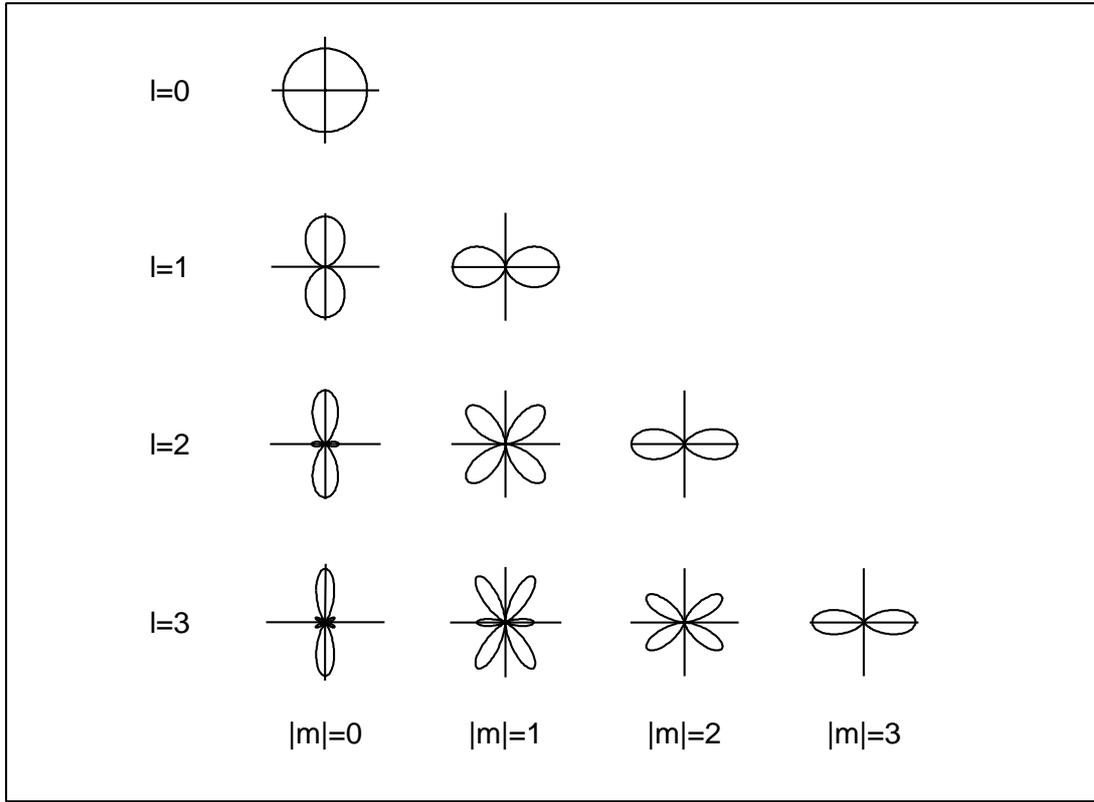
$$\begin{aligned}
 &(2l-1)(2l+3) \cos^2 \vartheta Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \\
 (2l-1) &\sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{2l+1} \cdot \frac{(l+2)^2 - m^2}{2l-5}} Y_{l+2m}(\vartheta, \varphi) \\
 &+ [2l(l+1) - 2m^2 - 1] Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \\
 + (2l+3) &\sqrt{\frac{l^2 - m^2}{2l+1} \cdot \frac{(l-1)^2 - m^2}{2l-3}} Y_{l-2m}(\vartheta, \varphi)
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

und der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$  ergibt sich über

$$\langle Y_{lm} | \cos^2 \vartheta | Y_{lm} \rangle = \frac{[2l(l+1) - 2m^2 - 1]}{(2l-1)(2l+3)} \tag{3.12}$$

eine  $|m|$ -Abhängigkeit von  $\langle T_z \rangle$ . Der Zusammenhang zwischen der Anisotropie der

---



**Abbildung 3.6:** Polardiagramme der Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $|Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 = (2\pi)^{-1} |\Theta_{lm}(\vartheta)|^2$ . Die Verteilungen ändern sich von prolat für  $m = 0$  zu oblat für  $|m| = l$ . Die Skalierung ist willkürlich.

Ladungsverteilung und  $|m|$  läßt sich auch anschaulich verstehen: Die in Abbildung 3.6 dargestellten Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $|Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2$  ändern sich bei festem  $l$  von prolat für  $m = 0$  zu oblat für  $|m| = l$  [138].

Für  $2p \rightarrow 3d$ -Anregungen ( $c = 1$ ,  $l = 2$ ,  $j_+ = L_3$ ,  $j_- = L_2$ ) mit zirkular polarisierter Röntgenstrahlung ergeben sich aus den XMCD-Summenregeln (3.2) und (3.3) die Beziehungen

$$\langle L_z \rangle = 2 n_h \hbar \frac{\int_{L_3+L_2} \sigma^+ - \sigma^- dE}{\int_{L_3+L_2} \sigma^+ + \sigma^0 + \sigma^- dE} \quad (3.13)$$

für den Erwartungswert  $\langle L_z \rangle$  des Bahndrehimpulses und

$$\langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle = \frac{3}{2} n_h \hbar \frac{\int_{L_3} \sigma^+ - \sigma^- dE - 2 \int_{L_2} \sigma^+ - \sigma^- dE}{\int_{L_3+L_2} \sigma^+ + \sigma^0 + \sigma^- dE} \quad (3.14)$$

für die Erwartungswerte  $\langle S_z \rangle$  und  $\langle T_z \rangle$  des Spins und des magnetischen Dipoloperators; dabei bezeichnet  $n_h$  die Anzahl der unbesetzten Zustände in der 3d-Schale,  $\sigma^+$  ein mit paralleler Orientierung von Helizität  $\vec{\sigma}$  und Magnetisierung  $\vec{M}$  aufgenommenes Absorptionsspektrum,  $\sigma^-$  ein Absorptionsspektrum mit antiparalleler Orientierung von  $\vec{\sigma}$  und  $\vec{M}$  sowie  $\sigma^0$  ein mit linear polarisiertem Licht und parallel zur Magnetisierungsachse orientiertem Polarisationsvektor  $\vec{E}$  aufgenommenes Absorptionsspektrum.

Die Integration erfolgt jeweils getrennt über die  $L_3$ - ( $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ ) und die  $L_2$ -Kante ( $2p_{1/2} \rightarrow 3d$ ) oder über die  $L_3$ - und  $L_2$ -Kante zusammen.

Bei der Anwendung dieser Summenregeln wird üblicherweise  $\sigma^0 = 1/2(\sigma^+ + \sigma^-)$  angenommen [44, 124]. Für Festkörper mit einer annähernd isotropen Ladungsdichteverteilung (siehe Abschnitt 2.1) dürfte dies eine gute Näherung sein, für Schichtsysteme oder deponierte Cluster dürfte sich die Anzahl der in der Schichtebene liegenden 3d-Löcher allerdings deutlich von der Anzahl der senkrecht zur Schichtebene liegenden Löcher unterscheiden.

Die Summenregel für den Erwartungswert  $\langle S_z \rangle$  des Spins in Gleichung (3.14) beinhaltet auch einen bereits oben diskutierten Beitrag magnetischer Dipolterme  $\langle T_z \rangle$ , der für kleine Cluster nicht vernachlässigt werden kann [44] und deshalb das mit der Summenregel (3.14) bestimmte magnetische Spinmoment  $m_S$  um  $7 \langle T_z \rangle$  erhöhen wird. Bei einer isotropen Ladungsdichteverteilung mit verschwindendem Quadrupolmoment kann  $\langle T_z \rangle$  dagegen vernachlässigt werden. Dies ist in Kristallen mit kubischer Symmetrie der Fall.

Aus Gleichung (3.13) und (3.14) ergibt sich für das Gesamtmoment  $m_{\text{ges}}$

$$\begin{aligned}
 m_{\text{ges}} &= m_S + m_L \\
 &\approx 2 \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \left( \langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle \right) + \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \langle L_z \rangle \\
 &= \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot n_h \cdot \frac{5 \int_{L_3} \sigma^+ - \sigma^- dE - 4 \int_{L_2} \sigma^+ - \sigma^- dE}{\int_{L_3+L_2} \sigma^+ + \sigma^0 + \sigma^- dE} \quad (3.15)
 \end{aligned}$$

wobei der Beitrag von  $7 \langle T_z \rangle$  zum Gesamtmoment berücksichtigt ist.

Für das Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment ergibt sich aus Gleichungen (3.13) und (3.14)

$$\begin{aligned}
 \frac{m_L}{m_S} &\approx \frac{\mu_B/\hbar \cdot \langle L_z \rangle}{2 \mu_B/\hbar \cdot \left( \langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle \right)} \\
 &= \frac{2}{3} \frac{\int_{L_3+L_2} \sigma^+ - \sigma^- dE}{\int_{L_3} \sigma^+ - \sigma^- dE - 2 \int_{L_2} \sigma^+ - \sigma^- dE} \quad (3.16)
 \end{aligned}$$

Obwohl das Verhältnis von  $\langle L_z \rangle$  zu  $2 \langle S_z \rangle + 7 \langle T_z \rangle$  den Beitrag von  $\langle T_z \rangle$  beinhaltet, wird es im Folgenden der Einfachheit halber als Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment,  $m_L$  zu  $m_S$ , bezeichnet.

Zur Bestimmung vom  $m_L/m_S$  ist nach (3.16) eine Kenntnis von  $n_h$  nicht notwendig, ebenso wie die Normierung auf das Integral des Summenspektrums  $\sigma^+ + \sigma^0 + \sigma^-$  und den unvollständigen Polarisationsgrad der anregenden Synchrotronstrahlung entfällt. Damit entfallen auch einige Fehlerquellen bei der Anwendung der Summenregeln; die Bestimmung von  $m_L/m_S$  ist also genauer als eine getrennte Bestimmung von  $m_L$  oder  $m_S$ .

In der Literatur wird teilweise die normierte  $L_3$ -Asymmetrie, d.h. das Integral der Asymmetrie  $\sigma^+ - \sigma^-$  über die  $L_3$ -Kante normiert auf das Integral des Summenspektrums  $\sigma^+ + \sigma^-$  über die  $L_3$ -Kante als Maß für die Magnetisierung eines Systems gewählt [96, 97, 139, 140]. Dabei wird allerdings der Beitrag der  $L_2$ -Asymmetrie, der nach Gleichung (3.15) zu einem fast gleichen Anteil in das magnetische Moment eingeht, vernachlässigt.

In Systemen, bei denen sich das Verhältnis der  $L_3$ - zu  $L_2$ -Asymmetrie nicht ändert, kann in Gleichung 3.15 das Integral über die  $L_2$ -Kante durch das Integral über die  $L_3$ -Kante ausgedrückt werden. Wie in Abschnitt 6.3 gezeigt wird, ist dies für die ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten der Fall. Dort ist die normierte  $L_3$ -Asymmetrie ein gutes Maß für die Magnetisierung des Systems. Anders verhält es sich jedoch für die  $Fe_n$ -Cluster, wie in Abschnitt 7 gezeigt wird.

### 3.3 Bemerkungen zur Anwendbarkeit der Summenregeln

Die Aussagen der XMCD-Summenregeln [111, 113, 125, 126] beruhen auf der Annahme gewisser Näherungen, die bei ihrer Anwendung erfüllt sein müssen. Hieraus können sich Einschränkungen für die Gültigkeit der Summenregeln ergeben.

Nach den Dipolauswahlregeln sind sowohl Übergänge von  $c$  nach  $l = c + 1$  als auch nach  $l = c - 1$  möglich; für den Fall der  $2p$ -Anregung sind dies Übergänge in  $4s$ - und  $3d$ -Zustände. Aus Gleichungen (3.2) und (3.3) ist ersichtlich, dass die Vorfaktoren von  $\langle S_z \rangle$ ,  $\langle L_z \rangle$  und  $\langle T_z \rangle$  in den Summenregeln für diese beiden Kanäle unterschiedliche Formen annehmen. Zwar lassen sich die beiden  $c \rightarrow c + 1$  und  $c \rightarrow c - 1$  Kanäle in einem Röntgenabsorptionsspektrum nicht trennen, eine Anwendung der Summenregeln ist dennoch möglich, wenn Übergänge nach  $l = c + 1$  sehr viel stärker sind als Übergänge nach  $l = c - 1$ . Dies ist für die  $L_{2,3}$ -Kanten der  $3d$ -Übergangsmetalle der Fall; Anregungen von  $p \rightarrow s$  machen weniger als 5% der Intensität aus, wie in Abschnitt 3.1 erläutert. Im isotropen Spektrum  $\sigma^+ + \sigma^0 + \sigma^-$  wird der Beitrag der  $2p \rightarrow 4s$ -Übergänge mit der an den Kantensprung angepassten Stufenfunktion abgezogen.

Als Anfangs- und Endzustände im Röntgenabsorptionsprozess wurden bei der Herleitung der Summenregeln reine  $c^{4c+2} l^n$ - und  $c^{4c+1} l^{n+1}$ -Konfigurationen betrachtet; Konfigurationswechselwirkungen wurden außer acht gelassen [114, 125, 126].

Ebenso außer acht gelassen wurde die Energieabhängigkeit des radialen Dipolübergangsmatrixelements  $R_d$  und der Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $\xi$ . Allerdings steigen sowohl  $R_d$  als auch  $\xi$  für 3d-Übergangsmetalloberflächen linear über das 3d-Band an [44]. Da  $\langle L_z \rangle$  proportional zu  $\xi$  und der Wirkungsquerschnitt proportional zu  $R_d$  ist, hat das Verhalten von  $R_d$  und  $\xi$  auf die Gültigkeit der Summenregel für das Bahnmoment kaum einen Einfluss; der Fehler in der Spinsummenregel dürfte jedoch größer sein [44, 110, 114].

Da bei der Herleitung der Summenregeln die Vollständigkeitsrelation verwendet wurde, muss über alle Endzustände einer Symmetrie integriert werden. Die Beschränkung auf ein bestimmtes Energieintervall liefert hier einen gewissen Fehler.

Selbst unter der Annahme einer strengen Gültigkeit der XMCD-Summenregeln treten bei ihrer Anwendung auf experimentell bestimmte Absorptionsspektren Komplikationen auf, die zu einer Ungenauigkeit der experimentell bestimmten Spin- und Bahnmomente beitragen können [44, 110, 114].

So unterliegt, wie bereits oben angesprochen, die Wahl der verwendeten Integrationsgrenzen einer gewissen Willkür. Die XMCD-Asymmetrie müsste im Prinzip über die gesamte Absorptionskante integriert werden, das experimentelle Spektrum kann jedoch nur innerhalb eines bestimmten Energieintervalls bestimmt werden. Für den Fall, dass die XMCD-Asymmetrie rasch gegen Null geht, ist der durch die Wahl der oberen Integrationsgrenze bedingte Fehler jedoch klein.

Die Anwendung der XMCD-Spinsummenregel erfordert allerdings auch eine Trennung der  $j_{\pm}$ -Kanten (für den Fall der 3d-Übergangsmetalle also der  $L_3$ - und der  $L_2$ -Kante), was dann problematisch sein kann, wenn das Signal zwischen den Kanten nicht auf Null abfällt. Dies ist beispielweise für viele 3d-Übergangsmetalle der Fall [110].

Ferner ist die Anzahl  $n_h$  der Löcher in der Valenzschale für viele Systeme (insbesondere kleine Cluster) nicht genau bekannt, so dass die Angabe absoluter magnetischer Momente nur eingeschränkt möglich ist. Genauer ist in diesem Fall die Angabe des magnetischen Momentes *pro (3d-)Valenzschalenloch*.

Um magnetische Momente pro Loch zu bestimmen, muss auch das isotrope Spektrum  $\sigma^+ + \sigma^0 + \sigma^-$  integriert werden. Hier besteht eine Schwierigkeit in der Trennung der gebundenen Zustände von den Kontinuumszuständen. Darüber hinaus wird das isotrope Spektrum in den seltensten Fällen tatsächlich gemessen. Erforderlich wären drei mit orthogonaler linearer Polarisation vorgenommene Messungen der Rumpfaborption; stattdessen wird üblicherweise die Summe der beiden mit entgegengesetzter Helizität gemessenen Spektren verwendet und  $\sigma^+ + \sigma^0 + \sigma^- = 3/2 (\sigma^+ + \sigma^-)$  gesetzt.

Die Spinsummenregel beinhaltet neben  $\langle S_z \rangle$  auch den magnetischen Dipolterm  $7 \langle T_z \rangle$ , der in den Volumenfestkörpern der 3d-Übergangsmetalle zwar vernachlässigt werden kann, an Oberflächen jedoch von der gleichen Größenordnung sein kann wie  $\langle S_z \rangle$  und daher berücksichtigt werden muss [44].

Weitere Ungenauigkeiten ergeben sich auch aus dem unvollständigen Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung, der an neueren Strahlrohren allerdings über einen weiten Bereich konstant gehalten und über eine Korrektur in den Summenregeln berücksichtigt werden kann.

Trotz dieser Einschränkung sind die XMCD-Summenregeln ein wertvolles Instrument, das eine direkte experimentelle Trennung von magnetischem Spin- und Bahnmoment ermöglicht. Darüber hinaus ist die Methode elementspezifisch sowie empfindlich auf Submonolagenbedeckungen und damit hervorragend geeignet, um geringe Bedeckungen von massenseparierten Clustern auf einer Substratoberfläche zu untersuchen. Informationen dieser Art sind mit anderen Techniken kaum zu gewinnen.

## Kapitel 4

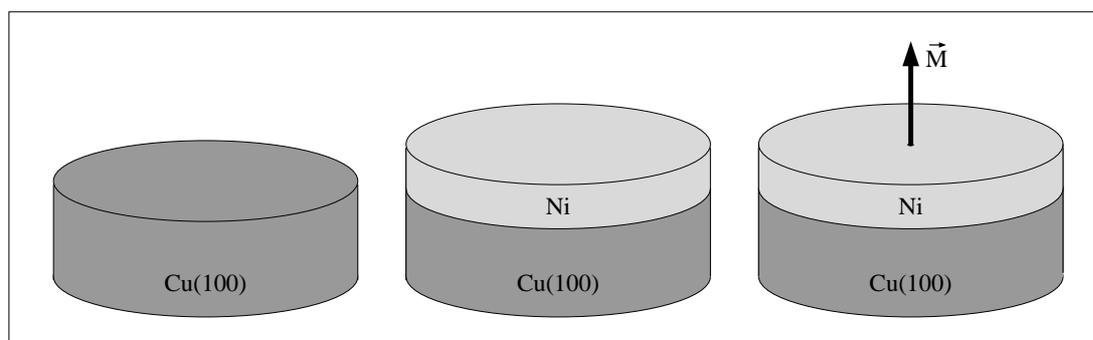
# Probenpräparation

Die Experimente zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften kleiner  $\text{Fe}_n$ -Cluster wurden am Strahlrohr UE56/1-PGM [30] bei BESSY II durchgeführt. Vorbereitende Messungen, in denen die Fragmentation der Cluster bei der Deposition, die Diffusion und Verschmelzung der Cluster auf dem Substrat, die chemische Reaktivität der Cluster [5] und die Bildung von Oberflächenlegierungen [6] untersucht wurden, wurden ebenfalls bei BESSY II an den Strahlrohren U49/1-SGM [31] und U41/1-PGM [32] durchgeführt. Charakterisierende Messungen der ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten fanden auch am Strahlrohr 4.2 R (circular polarisation beamline) [33] bei ELETTRA statt.

### 4.1 Oberflächenpräparation

Die hier untersuchten Eisencluster wurden auf ultradünnen Nickelschichten deponiert. Die Dicke dieser Nickelschichten, die *in situ* auf einer Cu(100)-Unterlage präpariert wurden, beträgt ca. 20–40 Monolagen. In diesem Bereich weisen ultradünne Ni/Cu(100)-Schichten eine senkrechte magnetische Anisotropie (*perpendicular magnetic anisotropy* PMA, vgl. Abschnitt 2.6) auf, die dazu führt, dass die magnetische Vorzugsachse der Schichten in Richtung der Oberflächennormalen liegt [96, 97, 141]. Damit kann die remanente Magnetisierung der Ni/Cu(100)-Unterlage genutzt werden, um die magnetischen Momente der darauf deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster senkrecht zur Probenoberfläche auszurichten.

Bei dem Probenkristall handelt es sich um einen hochreinen Cu(100)-Einkristall mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 3 mm (Abbildung 4.1 links). Die Oberfläche des Cu(100)-Kristalls wurde nach einer mechanischen Vorpolitur im Kristalllabor der TU München und dem Anschweissen der Iridium-Halterung (siehe Abschnitt 1.1) mit einer Rauftiefe von weniger als  $0,05 \mu\text{m}$  bei TBL-Kelpin elektrochemisch poliert. Der Fehler in der Orientierungsgenauigkeit des Kristalls beträgt weniger als 0,5



**Abbildung 4.1:** Präparation der Ni/Cu(100)-Unterlage. Sauberer Cu(100)-Einkristall (links), aufgedampfte und getemperte Nickelschicht (Mitte), remanente Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche (rechts). Die einzelnen Präparationsschritte sind im Text ausführlich erläutert.

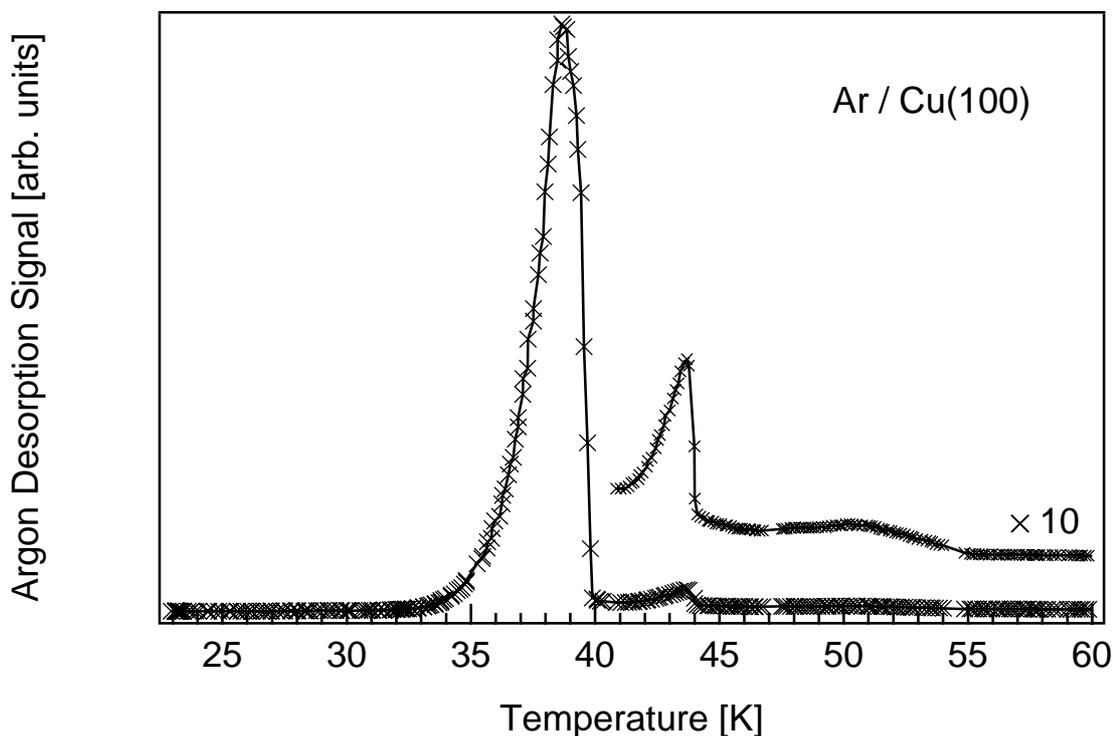
Grad.

Zur Präparation der ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten wurde der Cu(100)-Substratkristall zunächst mit wiederholten Sputter- und Ausheilzyklen bei einem Druck von besser als  $5 \times 10^{-10}$  mbar gereinigt. Das Sputtern erfolgte dabei für jeweils 15 min mit 1500 eV  $\text{Ar}^+$ -Ionen und einer Stromdichte von  $4\text{--}5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  auf der Probe. Anschließend wurde der Kristall zum Ausheilen der Oberfläche mit  $5 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$  auf 900 K geheizt und für 120 s auf dieser Temperatur gehalten. Zur Grundreinigung des neuen Kristalls wurden diese Zyklen ca. 150mal wiederholt; nach jedem Ausheilen der Spektroskopiekammer wurde die grundgereinigte Cu(100)-Oberfläche mit 10–20 Sputter- und Ausheilzyklen gereinigt.

Zur Charakterisierung der präparierten Kristalloberfläche wurden LEED- und TPD-Messungen durchgeführt, außerdem wurde der Kristall mit Augerelektronenspektroskopie auf Verunreinigungen hin untersucht. Sowohl ein scharfes LEED-Bild als auch das in Abbildung 4.2 dargestellte TPD-Spektrum weisen auf eine gute Oberflächenbeschaffenheit des Cu(100)-Substrats hin.

Auf die saubere Cu(100)-Oberfläche (Abbildung 4.1 links) wurden mit dem in Abschnitt 1.1 beschriebenen wassergekühlten Verdampfer bei einem Hintergrunddruck von  $\leq 5 \times 10^{-10}$  mbar ca. 20–25 Lagen Nickel aufgedampft (Abbildung 4.1 Mitte). Um während des Verdampfens das Vakuum nicht zu beeinträchtigen und Verunreinigungen der Ni/Cu(100)-Schicht so gering wie möglich zu halten, wird die Nickelfolie vor dem ersten Betrieb des Verdampfers im UHV gegläht, bis nur noch geringe Mengen an CO und  $\text{H}_2$  (Partialdruck  $\leq 5 \times 10^{-10}$  mbar) freigesetzt wurden.

Direkt vor dem Aufdampfen der Nickelschichten wurde der Probenkristall strahlend auf 400 K geheizt, um eventuell adsorbierte Restgasmoleküle zu desorbieren. Die Temperatur des Cu(100)-Kristalls betrug während des Aufdampfens ca. 30–50 K; die Aufdampfraten lagen im Bereich von etwa  $2 \text{ML} \cdot \text{min}^{-1}$ . Nach dem Aufdampfen wurde die



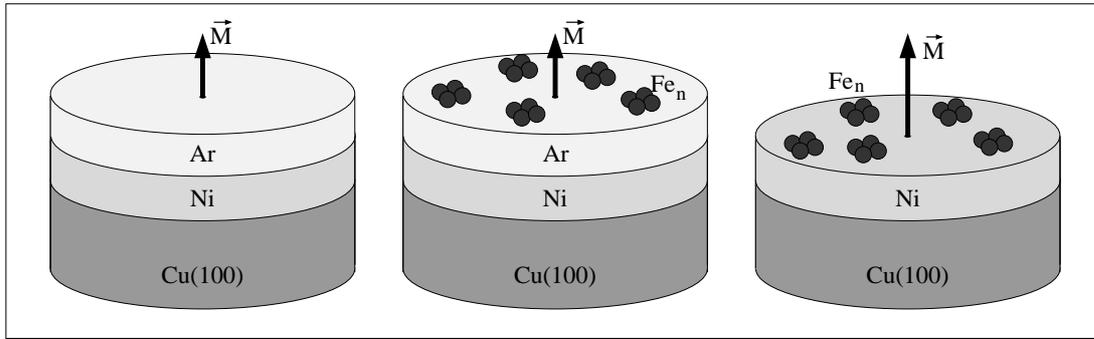
**Abbildung 4.2:** Argon-Thermodesorptionsspektrum der sauberen Cu(100)-Oberfläche. Die Multi- und Monolagendesorptionslinien sind deutlich zu erkennen und weisen auf eine saubere Oberfläche hin. Die Temperaturskala ist nicht geeicht.

Probe mit strahlender Heizung auf 400 K erwärmt und die Nickelschichten für 60 s bei dieser Temperatur ausgeheilt. Die Oberflächenbeschaffenheit der mit dieser Vorgehensweise präparierten Ni/Cu(100)-Schichten wurde ebenfalls mit TPD untersucht.

Nach dem Tempern wurde die ultradünne Nickelschicht bei einer Probentemperatur von ca. 150 K und einer Flussdichte von  $\geq 100$  mT mit dem gepulsten Feld einer elektromagnetischen Spule senkrecht zur Oberfläche magnetisiert (Abbildung 4.1 rechts). Die so magnetisierte Probe wurde bei Temperaturen von  $\leq 15$  K über den Kapillardoser mit Argonmultilagen (Abbildung 4.3 links) bedeckt. Alle Präparationsschritte wurden im UHV direkt vor der anschließenden Clusterdeposition durchgeführt, um die Restgasabsorption auf der Probe gering zu halten.

## 4.2 Clusterdeposition

Zur Deposition der massenseparierten Cluster wird das Feld des Dipolmagneten nach einer Optimierung der Sputterbedingungen und der Clusterstrahlführung (vgl. Abschnitt 1.1) auf Transmission für die gewünschte Clustergröße eingestellt. Die an den Clusterstromdetektor gelegten Potentiale werden dabei so gewählt, dass die Potentialdifferenz



**Abbildung 4.3:** Probenpräparation II. Bedeckung der magnetisierten Nickelschicht mit Argonmultilag (links), zerstörungsfreie Deposition massenseparierter Cluster (Mitte), Clusterprobe nach Argondesorption (rechts). Ausführliche Beschreibung im Text.

zum Sputtertarget je nach Clustergröße etwa 0–5 V beträgt. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass die kinetische Energie der Cluster beim Auftreffen auf die Unterlage um nicht mehr als 1 eV pro Atom über der in Abschnitt 1.2 diskutierten intrinsischen Energieverteilung liegt, mit der die Cluster im Sputterprozess erzeugt werden [14].

Die Ausdehnung des Clusterstrahls im Brennpunkt der Refokussierungslinse wird auf  $\leq 3 \text{ mm}^2$  begrenzt und die Intensität des Clusterstrahls auf dem in Abbildung 1.4 in Abschnitt 1.1 gezeigten Stiftdetektor (1) durch eine geeignete Wahl der Linsenpotentiale, der Einstellung der Sputterkanone und der Strahlführung maximiert.

Nach dieser Einstellung der Clusterquelle wird der Filamentstrom der Sputterkanone heruntergeregelt und das Plattenventil zwischen Sputterkammer und Clusterstrahlrohr geschlossen, um den Clusterstrahl zu unterbrechen. Anschließend wird die Probenoberfläche präpariert wie in Abschnitt 4.1 beschrieben. Wie in Abbildung 4.3 Mitte gezeigt ist, werden die Cluster in die auf der Probenoberfläche adsorbierten Argonschichten hinein deponiert. Diese Argonschichten ermöglichen in Verbindung mit der geringen kinetischen Energie der retardierten massenseparierten Cluster eine zerstörungsfreie Clusterdeposition (*soft landing* [21, 22, 24, 27]), wie in Abschnitt 1.3 beschrieben.

Die Clusterbedeckung der Probenoberfläche wird während der Deposition über den Strom der auf die Probe auftreffenden Clusterionen kontrolliert. In Abbildung 4.4 ist der während der Deposition von Fe<sub>7</sub> auf Ni/Cu(100) gegen die Zeit mitgeschriebene Clusterionenstrom dargestellt. Das Integral des Ionenstroms über die Zeit ist ein Maß für die Anzahl der auf der Probe deponierten Cluster. In diesem Fall wurden ca. 0,03 ML an Clusteratomen auf die Ni/Cu(100)-Oberfläche gegeben.

Bei etwa  $2 \times 10^{13}$  Oberflächenatomen pro  $\text{mm}^2$ , einer Depositionsfläche von  $3 \text{ mm}^2$  und einer Clusterstrahlintensität  $I_n$  ergibt sich die Depositionszeit  $t$  eines einfach geladenen  $n$ -atomigen Clusters für eine Bedeckung von etwa 0,03 ML zu:

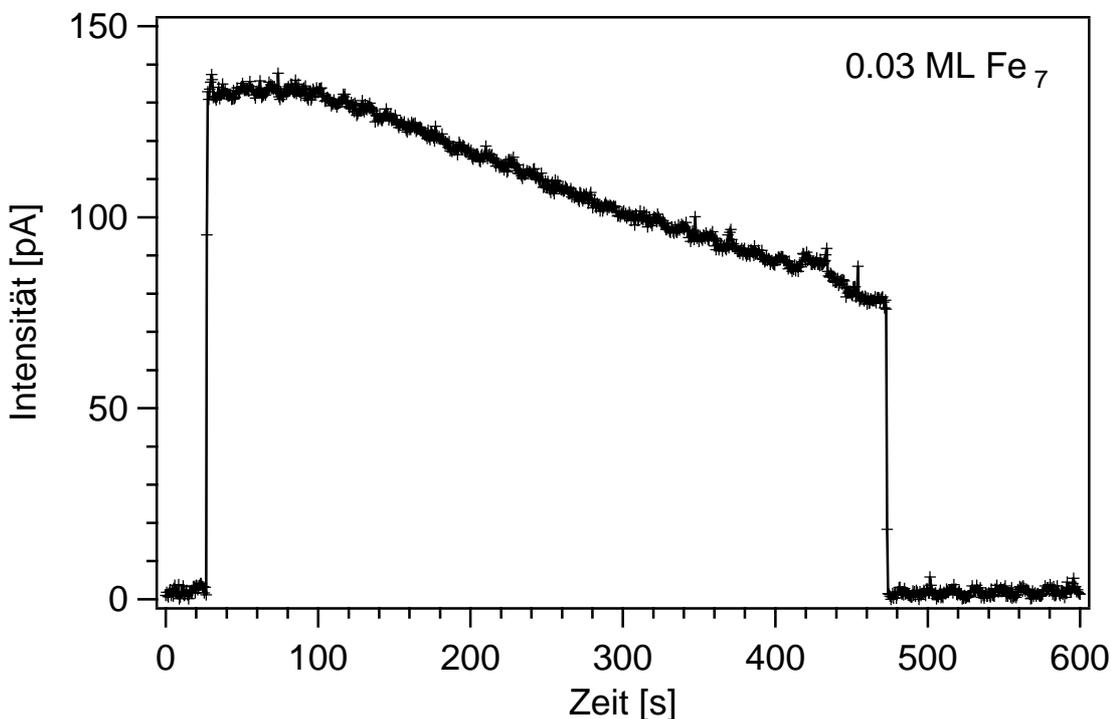
$$t [\text{s}] = \frac{288}{I_n [\text{nA}] \cdot n [\text{Atome/Cluster}]} \quad (4.1)$$

Mit den Gitterkonstanten von 3,61 Å für Kupfer bzw. 3,52 Å für Nickel [142] und einer zweiatomigen Basis ergeben sich für die Anzahl der Oberflächenatome Werte von  $1,5 \times 10^{13} \cdot \text{mm}^{-2}$  für Cu(100) bzw.  $1,6 \times 10^{13} \cdot \text{mm}^{-2}$  für Ni(100). Für Ruthenium mit einem Nächstnachbarabstand von 2,70 Å [142] beträgt die Anzahl der Atome in der (001)-Ebene  $1,6 \times 10^{13} \cdot \text{mm}^{-2}$ .

	Cu(100)	Ni(100)	Ru(001)
Oberflächenatome [ $\text{mm}^{-2}$ ]	$1,5 \times 10^{13}$	$1,6 \times 10^{13}$	$1,6 \times 10^{13}$
Depositionszeit $t[\text{s}] \cdot I_n[\text{nA}] \cdot n[\text{Atome/Cluster}]$	216	230	230

**Tabelle 4.1:** Depositionszeiten für eine Bedeckung von 0,03 ML auf Cu(100), Ni(100) und Ru(001). Vgl. Gleichung 4.1.

Da die Größe der Depositionsfläche zwar relativ genau abgeschätzt werden kann, die Verteilung der Cluster innerhalb dieser Fläche aber nicht homogen ist, wird die Angabe der Bedeckung mit (4.1) einen gewissen Fehler aufweisen. So lassen sich größere Cluster zur Deposition besser fokussieren als kleine Cluster. Entscheidend ist aber, dass die Bedeckungen der einzelnen Clusterpräparationen vergleichbar sind und die Bedeckung so gering gehalten wird, dass eine Agglomeration oder Inselbildung der Cluster ausgeschlossen werden kann.



**Abbildung 4.4:** Clusterstromsignal während der Deposition von 0,03 ML Fe<sub>7</sub> auf Ni/Cu(100).

Die Bedeckung wird dabei nicht auf die Anzahl der deponierten Cluster, sondern auf die Gesamtzahl der deponierten Clusteratome bezogen. Damit bleibt die Zahl der Clusteratome auf der Oberfläche für alle deponierten Cluster unabhängig von ihrer Größe gleich. Typische Depositionszeiten liegen je nach Clustergröße und -material bei 1–20 min. In Tabelle 4.2 sind die Depositionsparameter für die  $\text{Fe}_n$ -Deposition auf Ni/Cu(100) zusammen mit den Bindungsenergien der Cluster dargestellt.

	$\text{Fe}_2$	$\text{Fe}_3$	$\text{Fe}_4$	$\text{Fe}_5$	$\text{Fe}_6$	$\text{Fe}_7$	$\text{Fe}_8$	$\text{Fe}_9$
Bedeckung [% ML]	4,0	3,1	3,0	3,0	3,0	3,0	3,1	3,0
Intensität [pA]	8100	540	160	220	110	220	40	30
Depositionszeit [s]	80	220	540	270	455	940	260	1680
Potentialdifferenz [V]	0,7	1,2	2,9	2,9	2,9	4,8	4,4	6,7
$E_{\text{kin}}$ [eV/Atom]	0,4	0,4	0,7	0,6	0,5	0,7	0,6	0,7
Fe- $\text{Fe}_{n-1}$ -Bindungsenergie [eV]	2,7	1,7	2,1	2,6	3,1	3,1	2,4	2,7

**Tabelle 4.2:** Depositionsparameter für  $\text{Fe}_n$ -Cluster auf Ni/Cu(100). Experimentelle  $\text{Fe}_{n-1}$  Bindungsenergien aus [143]. Die kinetische Energie pro Atom bezieht sich nur auf die aus der Potentialdifferenz resultierende Energie (vgl. Abschnitt 1.2). Die Intensität gibt den vor der Deposition auf dem Stiftdetektor eingestellten Wert an.

Nach der Deposition wird die Argonschicht durch kurzzeitiges strahlendes Heizen der Probe auf 100 K von der Oberfläche desorbiert (Abbildung 4.3 rechts). Anschließend werden an der so vorbereiteten  $\text{Fe}_n$ -Clusterprobe die in Abschnitt 6.1 dargestellten und in Abschnitt 7 diskutierten Messungen der polarisationsabhängigen Rumpfniveaubandsorption durchgeführt.

Da der Druck in der Spektroskopiekammer typischerweise  $10^{-10}$  mbar beträgt, steht für die Messungen an der sauberen Probe eine Zeit von etwa zwei Stunden zur Verfügung. Bei längeren Standzeiten führt die Verschmutzung der Probenoberfläche durch Adsorption von Restgasmolekülen selbst im UHV zu einem undefinierten Zustand der Cluster. Dies lässt sich, wie in Abschnitt 5 vorgestellt, eindrucksvoll am Beispiel der Oxidation deponierter Chromcluster demonstrieren [5, 6].

Nach jeder spektroskopischen Untersuchung der deponierten Cluster wird die Probe durch 40-minütiges Sputtern mit 1500 eV  $\text{Ar}^+$ -Ionen bei einer Stromdichte von 4–5  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  von Nickel und Eisen gereinigt und anschließend für 120 s bei 900 K ausgeheilt. Für jede Clusterdeposition wird eine frische Ni/Cu(100)-Schicht präpariert. Innerschalenabsorptionsspektren der von Nickel und Eisen gesäuberten Probe (vgl. die in Abschnitt 6.3 diskutierte Abbildung 6.11) zeigen im PEY sehr geringe Nickelverunreinigungen, die sich in TPD-Spektren (vgl. Abbildung 4.2) jedoch nicht bemerkbar machen. Im TEY ist keine Absorption an den Nickel 2p-Kanten zu beobachten.

# Kapitel 5

## Vorbereitende Messungen

Vorbereitende Messungen zur Spektroskopie massenselektierter Cluster wurden an den Systemen  $\text{Cr}_n$  auf  $(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$  [5] und  $\text{Ru}(001)$  [6] sowie  $\text{Fe}_n$  [3] und  $\text{Ni}_n$  [8] auf  $(2 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$  und  $(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$  durchgeführt.

Diese Messungen zeigen, dass mit dem verwendeten experimentellen Aufbau eine zerstörungsfreie Clusterdeposition ebenso möglich ist wie die Aufnahme von Innerschalenabsorptionsspektren an geringen Bedeckungen deponierter Cluster. Sie zeigen aber auch, dass saubere UHV-Bedingungen unerlässlich sind, um spektroskopische Untersuchungen an reinen Clustern durchführen zu können. Darüber hinaus verdeutlichen sie das Problem der Cluster-Substrat-Wechselwirkung und der thermischen Stabilität deponierter Cluster.

Diese Aspekte werden im Folgenden am Beispiel von deponierten  $\text{Cr}_n$ -Clustern auf  $(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$  [5] und  $\text{Ru}(001)$  [6] dargestellt.

### 5.1 Präparation der deponierten Chromcluster

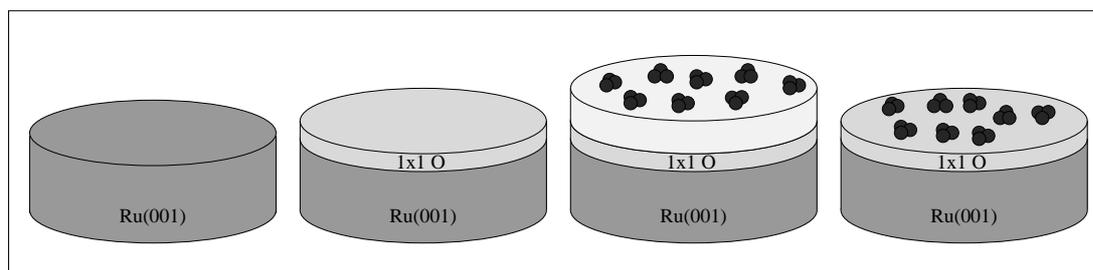
Zur Vorbereitung der Clusterdeposition erfolgt die Präparation der grundgereinigten  $\text{Ru}(100)$ -Oberfläche nach dem Ausheizen der Spektroskopiekammer durch einmaliges 30-minütiges Sputtern des Rutheniumkristalls mit 650 eV  $\text{Ar}^+$ -Ionen und einer Stromdichte von ca.  $5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$  auf der Probe. Anschließend wird der Rutheniumkristall durch Heizen auf 1550 K ausgeheilt.

Zur Kohlenstoffverarmung der Kristalloberfläche werden bei einem Basisdruck von  $1 \times 10^{-10}$  mbar ca. 20–25 Reinigungszyklen durchgeführt. Dabei wird der Rutheniumkristall zyklisch von 300 K auf 1100 K geheizt und wieder abgekühlt. Im unteren Temperaturbereich wird dabei über strahlende Heizung und erst ab 700 K durch Elektronenstoß geheizt. Durch das Heizen des Kristalls wandert der im Metall gelöste Kohlenstoff an die Probenoberfläche. Während des anschließenden Abkühlens des Kristalls

wird über den Kapillardoser Sauerstoff auf die Probe gegeben. Der Kammerhintergrunddruck beträgt dabei ca.  $5 \times 10^{-8}$  mbar  $O_2$ , der Druck in der Zuleitung des Kapillardosers  $5 \times 10^{-4}$  mbar. Die durch Sauerstoffdosierung gebildete  $(2 \times 1)O$ -Schicht bildet mit dem an der Ruthenium-Oberfläche segregierten Kohlenstoff im folgenden Heizzyklus CO, das molekular von der Oberfläche desorbiert und so den Kohlenstoff von der Oberfläche entfernt. Das strahlende Heizen des Rutheniumkristalls über das Erreichen der CO-Desorptionstemperatur von etwa 500 K [144] hinaus verhindert dabei eine elektronenstoßinduzierte Dissoziation der CO-Moleküle und damit ein Verbleiben des Kohlenstoffs auf der Probenoberfläche. Die Qualität der präparierten Ru(001)-Probe kann mit Argon- und Xenon-TPD überprüft werden.

Zum Schutz der sauberen Ru(001)-Oberfläche wird der Kristall nach der Reinigung durch Dosierung von  $5 \times 10^{-8}$  mbar Sauerstoff über den Kapillardoser (bei einem Druck von  $1 \times 10^{-3}$  mbar in der Zuleitung) für 40 s bei einer Proben temperatur von 700 K mit einer inerten  $(2 \times 1)O$ -Schicht bedeckt, die vor der weiteren Probenpräparation durch Heizen auf 1550 K (bis 700 K strahlend) wieder entfernt wird.

$Cr_n$ -Cluster wurden sowohl auf einer nackten Ru(001)- als auch auf einer sauerstoffvorbedeckten  $(1 \times 1)O$ /Ru(001)-Oberfläche deponiert. Die einzelnen Schritte der Probenpräparation sind in Abbildung 5.1 am Beispiel der  $(1 \times 1)O$ /Ru(001)-Oberfläche gezeigt.

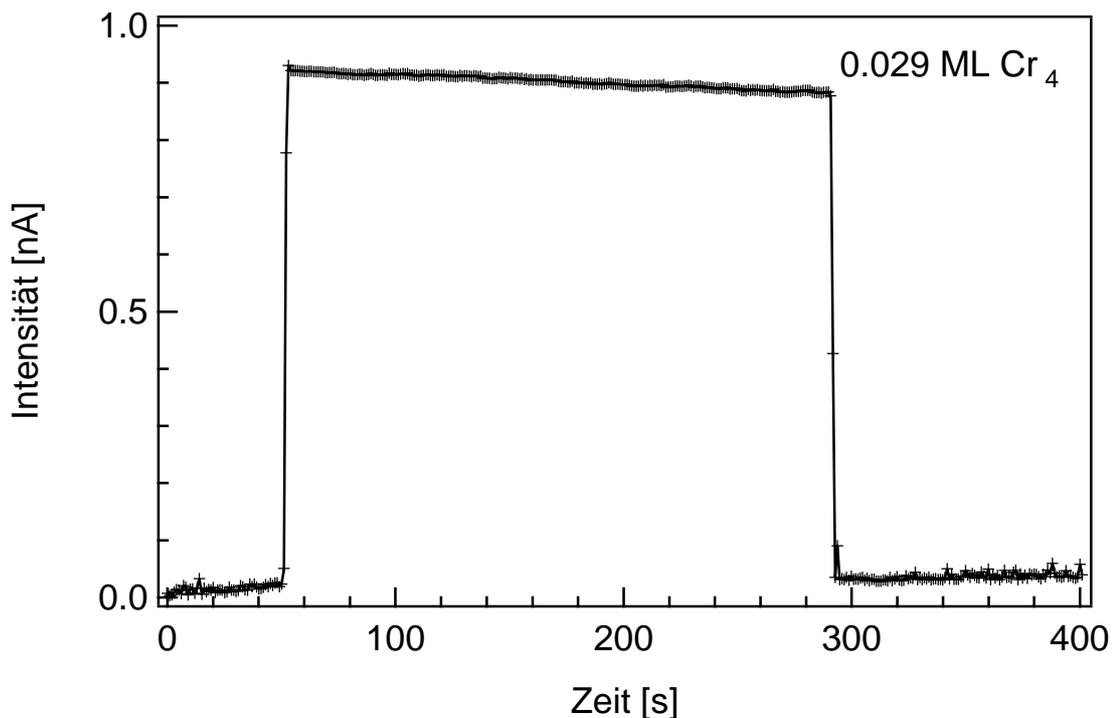


**Abbildung 5.1:** Probenpräparation III. Sauberer Ru(001)-Kristall (links); Präparation einer  $(1 \times 1)O$ -Schicht (Mitte links); zerstörungsfreie  $Cr_n$ -Clusterdeposition in Argon-Multilagen (Mitte rechts); Clusterprobe nach Argondesorption (rechts).  $Cr_n$ -Cluster wurden auch auf einer reinen Ru(001)-Unterlage ohne Sauerstoffvorbedeckung deponiert (hier nicht gezeigt).

Zur Präparation einer  $(1 \times 1)O$ -Schicht wird der zuvor wie oben beschrieben gesäuberte Rutheniumkristall strahlend auf 700 K geheizt. Bei dieser Temperatur werden über den Kammerhintergrunddruck (d.h. ohne den Kapillardoser vor die Probenoberfläche zu bringen) für eine Zeit von 600 s ca.  $1,5 \times 10^{-5}$  mbar  $O_2$  auf die Probe dosiert; dies entspricht einer Dosis von etwa 9000 L  $O_2$ .

Die Clusterdeposition verläuft sowohl auf der sauerstoffvorbedeckten  $(1 \times 1)O$  / Ru(001)- als auch auf der reinen Ru(001)-Unterlage wie in Abschnitt 4.2 beschrieben. Nach dem

Einrichten und Optimieren der Clusterquelle und der Präparation der Kristalloberfläche werden über den Kapillardoser bei Temperaturen von  $\leq 20$  K Argonschichten auf der Kristalloberfläche adsorbiert. Anschließend werden die massenseparierten Cluster in diese Pufferschichten hinein deponiert, wobei die Potentialdifferenz zwischen Sputtertarget und Probenkristall je nach Clustergröße zwischen  $-1$  V und  $6$  V betrug. Damit besitzen die  $\text{Cr}_n$ -Cluster eine zwischen  $0,3$  eV niedrigere bis  $1,0$  eV höhere kinetische Energie als die aus dem Sputterprozess resultierende kinetische Energie (siehe Abschnitt 1.2). Insgesamt dürfte die kinetische Energie der  $\text{Cr}_n$ -Cluster im Bereich der experimentell bestimmten Bindungsenergien in  $\text{Cr}_n$ -Clustern von etwa  $2-3$  eV [145] liegen; für die größeren Cluster dürften diese Werte sogar unterschritten werden.



**Abbildung 5.2:** Clusterstromsignal während der Deposition von  $\text{Cr}_4$  auf  $\text{Ru}(001)$ . Die Chrom-Bedeckung der Ruthenium-Oberfläche beträgt 2,9% einer Monolage.

Zur Kontrolle der Clusterbedeckung auf der Oberfläche wurde der Clusterstrom während der Deposition aufgezeichnet. In Abbildung 5.2 ist beispielhaft der während der Deposition von  $\text{Cr}_4$  auf  $\text{Ru}(001)$  gegen die Zeit aufgenommene Strom der auf die Probe auftreffenden Clusterionen dargestellt. In diesem Fall wurden  $0,029$  ML an Clusteratomen auf die Oberfläche gebracht. Die Depositionsparameter der  $\text{Cr}_n$ -Präparationen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Die Dicke der Argonschichten wurde mit Absorptionsspektroskopie an den Argon 2p-Kanten für jede Clusterpräparation überprüft. Die Deposition der  $\text{Cr}_n$ -Cluster auf  $\text{Ru}(001)$  erfolgte in Argonmultilag, die Deposition auf  $(1\times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$  aus expe-

	Cr <sub>1</sub>	Cr <sub>3</sub>	Cr <sub>4</sub>	Cr <sub>7</sub>	Cr <sub>10</sub>	Cr <sub>1</sub>	Cr <sub>3</sub>	Cr <sub>7</sub>	Cr <sub>10</sub>	Cr <sub>13</sub>
	Ru(001)					(1×1)O/Ru(001)				
Bedeckung [% ML]	2,9	2,8	2,9	2,8	2,4	5,2	4,2	4,9	4,5	3,3
Intensität [pA]	600	900	300	170	40	2600	1400	700	150	250
Depositionszeit [s]	480	105	240	270	600	200	100	100	300	100
Potentialdifferenz [V]	0,7	3,1	2,2	3,2	3,4	0	-1,0	5,0	6,0	5,0
E <sub>kin</sub> [eV/Atom]	0,7	1,0	0,6	0,5	0,3	0	-0,3	0,7	0,6	0,4
Pufferschichten	(Argon-Multilagen)					(Argon-Monolagen)				
Bindungsenergie [eV]:										
Cr <sub>n-1</sub> -Cr	—	2,0	1,0	2,6	2,5	—	2,0	2,6	2,5	3,2
Cr <sub>n</sub> -O		4,9	6,8	5,7	6,1		4,9	5,7	6,1	6,3

**Tabelle 5.1:** Parameter der Depositionen von Cr<sub>n</sub>-Clustern auf der Ru(001)- und (1×1)O/Ru(001)-Oberfläche. Experimentelle Cr-Cr<sub>n-1</sub> und Cr<sub>n</sub>-O Bindungsenergien aus [145, 146]. Die Angabe der Intensität bezieht sich auf den vor Beginn der Deposition auf dem Stiftdetektor eingestellten Wert.

rimentellen Gründen lediglich in Argonmonolagen. Die zur Präparation der Argonmultilagen erforderliche Temperatur von etwa 20 K konnte während dieser Messzeit nicht erreicht werden. Eine Fragmentation der Cluster wird aber auch hier ausgeschlossen [5].

Nach der spektroskopischen Untersuchung eines deponierten Clusters wurde die Substratoberfläche durch Heizen auf 1550 K gereinigt. Auf diese Weise werden sowohl die Cr<sub>n</sub>-Cluster als auch die (1×1)O-Schicht vollständig von dem Rutheniumkristall entfernt, wie über Röntgenabsorptionsspektren an der Chrom 2p<sub>3/2</sub>- und der Sauerstoff 1s-Kante nachgewiesen wurde. Um die Ru(001)-Oberfläche von eventuellen Kohlenstoffverunreinigungen zu säubern, wurden zwischen den einzelnen Clusterpräparationen jeweils drei bis fünf der oben beschriebenen Sauerstoffzyklen durchgeführt.

## 5.2 Chromcluster auf sauerstoffvorbedecktem Ru(001)

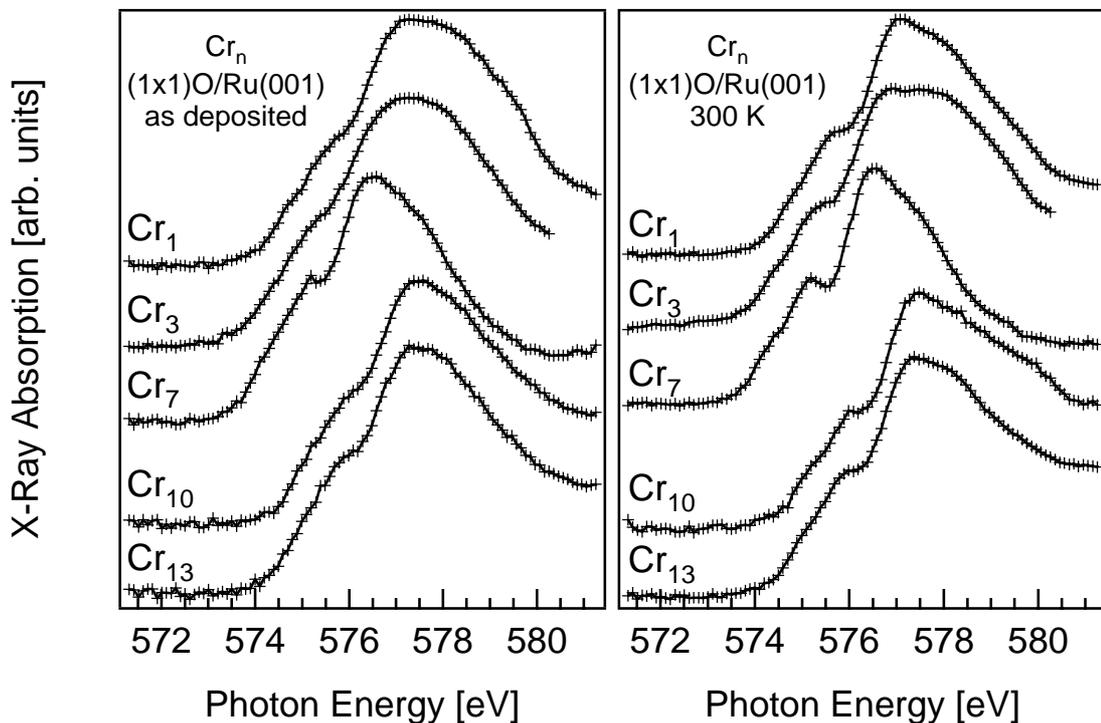
Die Röntgenabsorption an der L<sub>3</sub>-Kante der Cr<sub>n</sub>-Cluster wurde in zwei Strahlzeiten am Strahlrohr U49/1-SGM [31] bei BESSY II gemessen. Eine ausführliche Beschreibung des Prinzips der Datenaufnahme findet sich in Abschnitt 6.1.

Da während dieser beiden Messzeiten noch keine Möglichkeit bestand, den vertikalen Abstand der Undulatorpolschuhe (das Undulatorgap) parallel zur Monochromatoreinstellung zu bewegen (vgl. Abschnitt 1.5) und so einen breiten Energiebereich zu überstreichen, konnten Absorptionsspektren nur bei einer festen Undulatorharmonischen aufgenommen werden. Diese Harmonische wurde so gewählt, dass sich die Chrom-

$L_3$ -Kante auf ihrer ansteigenden Flanke befand. Wegen der geringen Halbwertsbreite der Undulatorharmonischen war eine gleichzeitige Messung der  $Cr_n$ - $L_{2,3}$ -Kanten nicht möglich.

Zur Aufnahme der  $Cr_n$ -Innerschalenabsorptionsspektren wurde der Energiebereich von 571–581 eV auf der sauerstoffvorbedeckten  $(1\times 1)O/Ru(001)$ -Oberfläche und von 570–581 eV bzw. 569,5–580,5 eV auf der reinen  $Ru(001)$ -Oberfläche gewählt. Die Schrittweite der Spektren beträgt 100 meV und die Zählzeit 1 s pro Messpunkt. Von jedem deponierten Cluster wurden insgesamt bis zu zehn Einzelspektren aufgenommen und addiert, um statistische Fehler zu minimieren. Die Spektren wurden sowohl im PEY als auch im TEY gemessen, der Partial Yield Detektor wurde dabei mit einer Retardierungsspannung von 320 V betrieben.

Bei einer Breite der Ein- und Austrittspalte des Strahlrohrs von jeweils  $20\ \mu m$  beträgt die Energieauflösung des Monochromators an der Chrom- $L_3$ -Kante ca. 50 meV [37]. Eine Energiekalibrierung des Monochromators wurde für die auf der sauerstoffvorbedeckten  $(1\times 1)O/Ru(001)$ -Unterlage spektroskopierten Cluster an den vibrationsaufgelösten Sauerstoff-, Stickstoff- und Fluor-1s-Kanten von  $O_2$ ,  $N_2$  und  $SF_6$  vorgenommen. Die Genauigkeit der absoluten Energieskala wird zu  $\leq 1\ eV$ , die Genauigkeit der Relativwerte zu  $\leq 0,2\ eV$  abgeschätzt. Die Energieachse der in einer späteren Messzeit aufgenommenen Absorptionsspektren der auf reinem  $Ru(001)$  deponierten Cluster wurde an der  $N_2\ 1s$



**Abbildung 5.3:** Absorptionsspektren von  $Cr_n$  auf  $(1\times 1)O/Ru(001)$  direkt nach der Deposition (links) und nach kurzzeitigem Heizen auf 300 K (rechts).

und der Xe  $3d_{5/2}$  Kante kalibriert.

Von allen  $\text{Cr}_n$ -Clustern wurden Innerschalenabsorptionsspektren im Zustand nach der Deposition sowie nach raschem Heizen auf 100 K, 300 K und 800 K aufgenommen. Darüber hinaus wurden die Cluster nach einer Dosierung von 20 L Sauerstoff bei 600 K untersucht. Abgesehen von diesen kurzen Präparationsschritten wurde die mit flüssigem Helium gekühlte Clusterprobe auf Temperaturen von 20–30 K gehalten; bei diesen Temperaturen wurden auch die Spektren aufgenommen.

Alle Spektren wurden auf den einfallenden Photonenfluss normiert; als Normierungssignal diente dabei das TEY-Signal eines Goldnetzes mit einer Transmission von 80–90%, das sich im Strahlrohr zwischen dem Refokussierspiegel und der Spektroskopiekammer befand. Von den normierten Spektren wurde ein linearer Untergrund abgezogen. Alle hier dargestellten Spektren sind an der Chrom- $L_3$ -Absorptionslinie willkürlich auf gleiche Höhe normiert, um den Vergleich der einzelnen Spektren zu erleichtern.

In Abbildung 5.3 sind Röntgenabsorptionsspektren kleiner, auf  $(1\times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$  deponierter  $\text{Cr}_n$ -Cluster im deponierten Zustand (Abbildung 5.3 links) und nach kurzzeitigem Heizen auf 300 K (Abbildung 5.3 rechts) gezeigt. Bereits die direkt nach der Deposition aufgenommenen Absorptionsspektren zeigen eine deutliche Struktur an der  $L_3$ -Kante, ganz im Gegensatz zu den weiter unten diskutierten Spektren der auf reinem  $\text{Ru}(001)$  deponierten  $\text{Cr}_n$ -Cluster. Nach kurzem Heizen auf 300 K (Abbildung 5.3

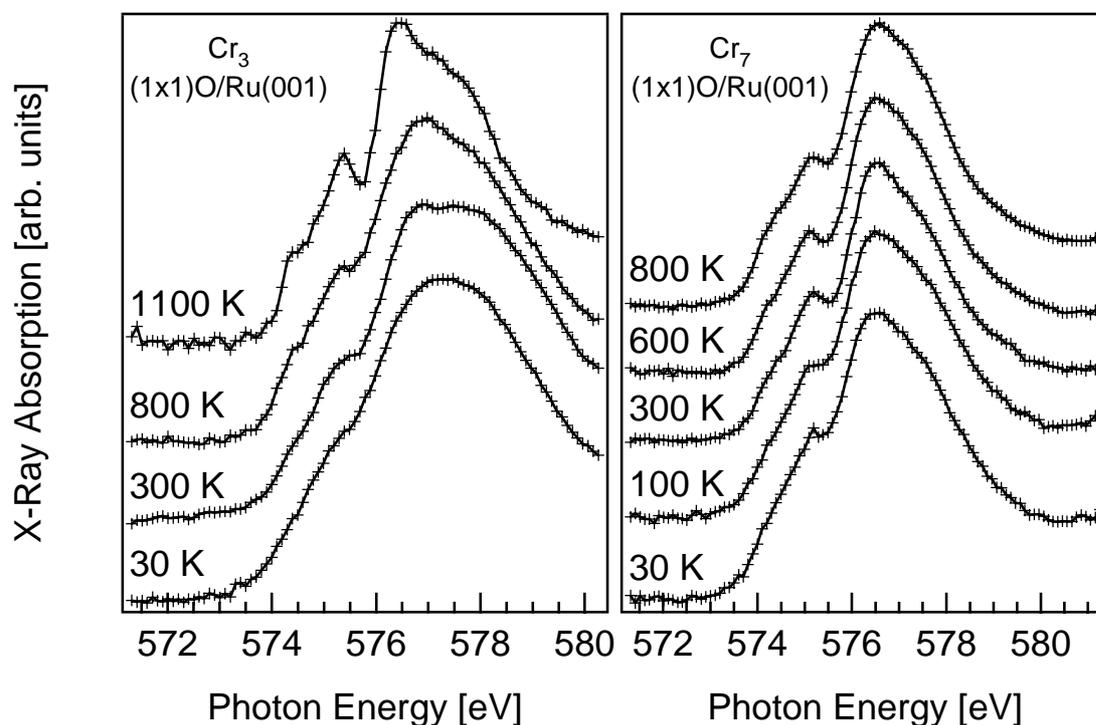
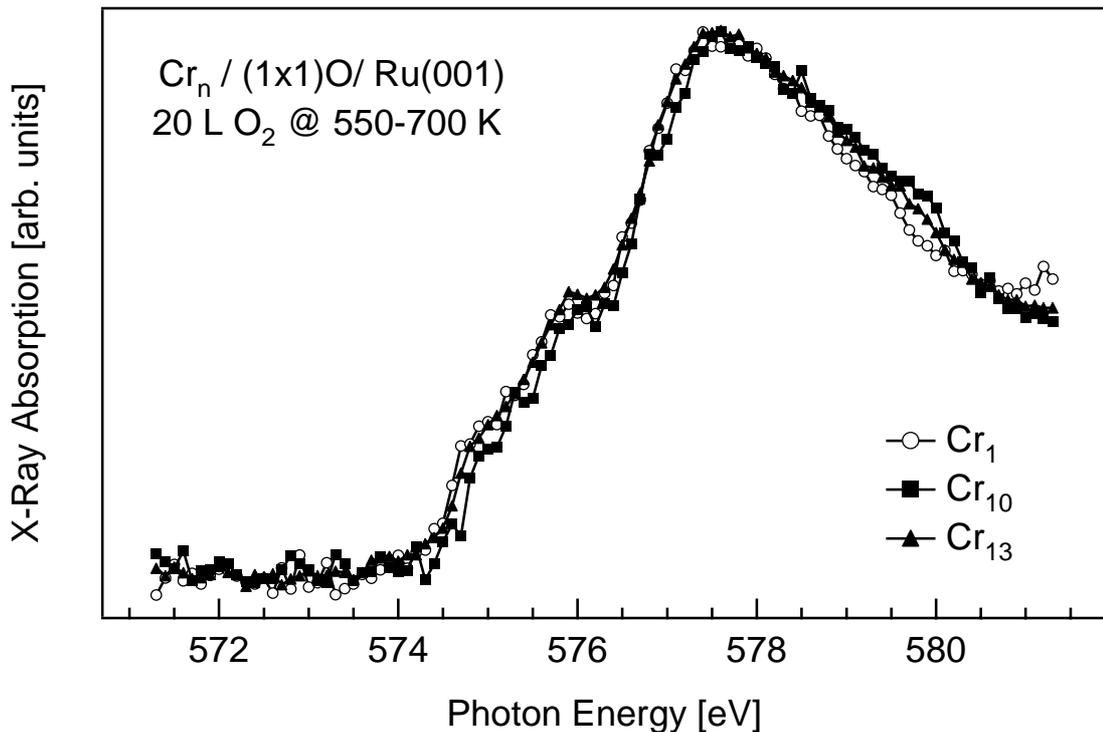


Abbildung 5.4: Absorption von  $\text{Cr}_3$  (links) und  $\text{Cr}_7$  (rechts) auf  $(1\times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$ .

rechts) treten die Strukturen an der  $L_3$ -Kante noch deutlicher hervor.

Ein Vergleich mit dem  $L_3$ -Röntgenabsorptionsspektrum von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [147] zeigt, dass es sich bei der Struktur in den  $\text{Cr}_n$   $L_3$ -Spektren um Anzeichen einer Oxidation der auf  $(1\times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$  deponierten Cluster handelt. Durch eine Temperaturerhöhung schreitet die Oxidation der Cluster auf der  $(1\times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$ -Unterlage weiter fort, wie in Abbildungen 5.3 und 5.4 zu erkennen ist. Die Oxidation der  $\text{Cr}_n$ -Cluster auf der  $(1\times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$ -Unterlage kann als Beispiel für eine starke Cluster-Substrat-Wechselwirkung angesehen werden.

Während  $\text{Cr}_3$ , wie schon in Abbildung 5.4 links zu erkennen, im deponierten Zustand relativ schwache Anzeichen der Oxidation zeigt, ist die Struktur des  $L_3$ -Absorptionsspektrums von  $\text{Cr}_7$  deutlich stärker ausgeprägt. Dies lässt sich auch daran erkennen, dass sich das  $\text{Cr}_7$ -Spektrum mit stufenweisem Heizen relativ wenig ändert, während  $\text{Cr}_3$  erst bei Temperaturen zwischen 800 K und 1100 K vollständig oxidiert erscheint. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten von  $\text{Cr}_3$  und  $\text{Cr}_7$  könnte in einem präparativ bedingt erhöhten Sauerstoffpartialdruck (bei einem Gesamtdruck von  $2-3\times 10^{-10}$  mbar während der Clusterpräparation) während der  $\text{Cr}_7$ -Clusterdeposition liegen, da direkt vor der  $\text{Cr}_7$ -Präparation sechs, vor der  $\text{Cr}_3$ -Präparation jedoch keine Sauerstoffzyklen des  $\text{Ru}(001)$ -Kristalls durchgeführt wurden.

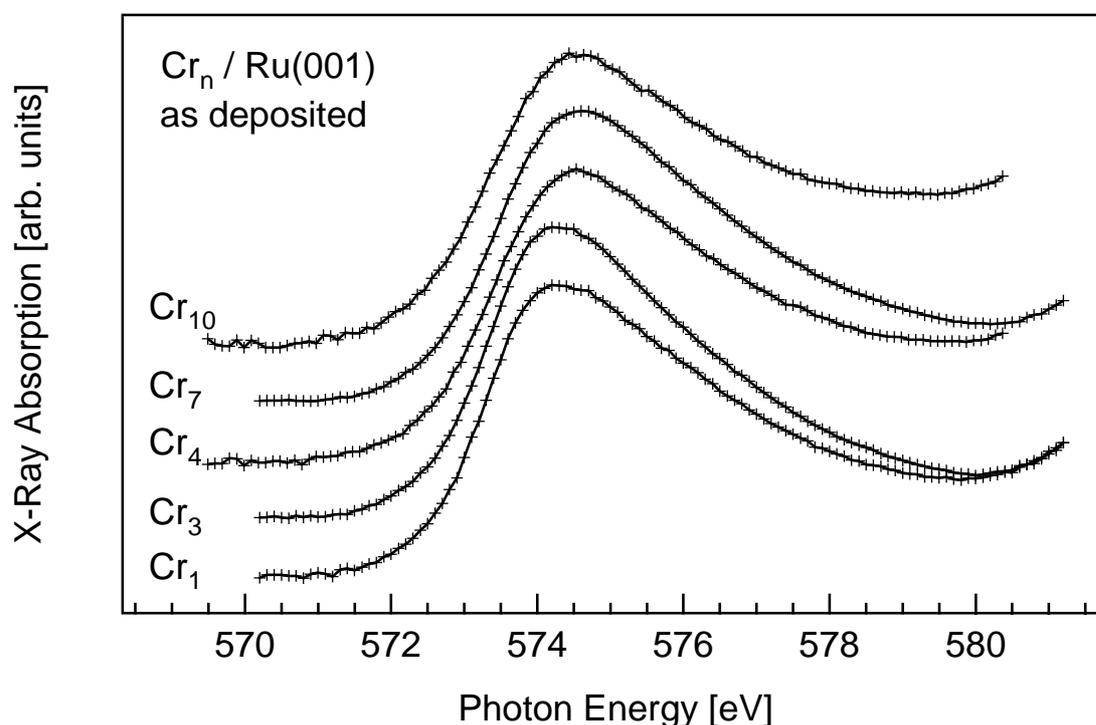


**Abbildung 5.5:** Absorptionsspektren von  $\text{Cr}_n$  auf  $(1\times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$  nach Dosierung von 20 L Sauerstoff bei 550–700 K. Alle Spektren sind identisch und gleichen dem Absorptionsspektrum von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [147].

Nach einer zusätzlichen Dosierung von 20 L O<sub>2</sub> bei 550–700 K zeigen alle Cr<sub>n</sub>-Cluster jedoch ein Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ähnliches [147] Spektrum. Dies ist in Abbildung 5.5 für Cr<sub>1</sub>, Cr<sub>10</sub> und Cr<sub>13</sub> auf (1×1)O/Ru(001) gezeigt. Die Spektren unterscheiden sich nicht mehr voneinander, was belegt, dass alle Cluster unabhängig von ihrer ursprünglichen Clustergröße denselben oxidierten Endzustand erreichen. Eine ähnlich hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff konnte auch für die unten besprochenen Cr<sub>n</sub>-Cluster auf Ru(001) festgestellt werden.

### 5.3 Chromcluster auf reinem Ru(001)

Die unmittelbar nach der Deposition auf der reinen Ru(001)-Unterlage aufgenommenen NEXAFS-Spektren kleiner Cr<sub>n</sub>-Cluster zeigen, wie in Abbildung 5.6 zu sehen ist, deutliche größenspezifische Unterschiede in ihren 2p<sub>3/2</sub>-Röntgenabsorptionsenergien. Allgemein lässt sich feststellen, dass die 2p<sub>3/2</sub>-Absorptionslinien der Cr<sub>n</sub>-Cluster mit zunehmender Clustergröße zu höheren Photonenenergien verschoben sind. Der Energieunterschied zwischen den L<sub>3</sub>-Absorptionslinien von Cr<sub>1</sub> und Cr<sub>7</sub> beträgt ca. 380 meV. Eine Ausnahme stellt Cr<sub>10</sub> als der größte der auf Ru(001) untersuchten Cluster dar. Im Vergleich mit Cr<sub>7</sub> ist das Maximum der 2p<sub>3/2</sub>-Röntgenabsorptionslinie um ca. 200 meV



**Abbildung 5.6:** Röntgenabsorptionsspektren von Cr<sub>n</sub> auf Ru(001) im deponierten Zustand.

zu kleineren Photonenenergien hin verschoben. Auf dieses Verhalten von  $\text{Cr}_{10}$  wird unten genauer eingegangen.

Eine ähnliche Tendenz steigender  $2p_{3/2}$ -Anregungsenergien mit zunehmender Clustergröße wird auch für deponierte  $\text{Ni}_n$ -Cluster im Größenbereich von  $n=1-13$  [8] beobachtet. Diese allgemeine Tendenz stimmt gut mit den beobachteten Verschiebungen der Resonanzenergien zwischen Metallatomen und den entsprechenden Festkörpern überein und kann durch Anfangs- und Endzustandseffekte als Folge der Delokalisation der Valenzelektronen erklärt werden. Eine Delokalisation der Valenzelektronen im Anfangszustand sollte zu einer Abschwächung der Elektron-Elektron-Repulsion und damit zu einer höheren Bindungsenergie der Rumpfelektronen führen. Im Endzustand könnte die Delokalisierung der Valenzelektronen die Coulombwechselwirkung zwischen dem Rumpfloch und dem Elektron im resonanzangeregten Zustand abschwächen. Je besser das (2p-)Rumpfloch durch delokalisierte Valenzelektronen abgeschirmt ist, desto weniger werden die energetisch höherliegenden (3d-)Zustände durch die Coulombwechselwirkung mit dem Rumpfloch in ihrer Energie abgesenkt. Sowohl Anfangs- als auch Endzustandseffekte könnten also für die beobachtete Tendenz einer Erhöhung der  $2p \rightarrow 3d$ -Anregungsenergie verantwortlich sein.

In Abbildung 5.6 ist auch zu erkennen, dass sowohl die deponierten  $\text{Cr}_n$ -Cluster als auch Cr-Adatome auf Ru(001) breite, metallische Linienformen in der  $L_3$ -Röntgenabsorption zeigen. Dies unterscheidet sie von den auf  $(1 \times 1)\text{O}/\text{Ru}(001)$  deponierten  $\text{Cr}_n$ -Clustern, die in den Abbildungen 5.3 und 5.4 aufgrund ihrer hohen Reaktivität gegenüber Sauerstoff  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -ähnliche  $2p_{3/2}$ -Absorptionslinien mit einer ausgeprägten Unterstruktur [5] zeigen.

Dass bereits deponierte Chromatome im  $L_3$ -Absorptionsspektrum lediglich eine breite Resonanz zeigen, obwohl die Bedeckung der Ru(001)-Oberfläche nur 0,03 ML beträgt und Inselbildung durch Diffusion wegen der tiefen Proben temperatur von  $\leq 30$  K ausgeschlossen werden kann, ist auch hier ein Hinweis auf eine starke Kopplung von Chrom an das Ru(001)-Substrat.

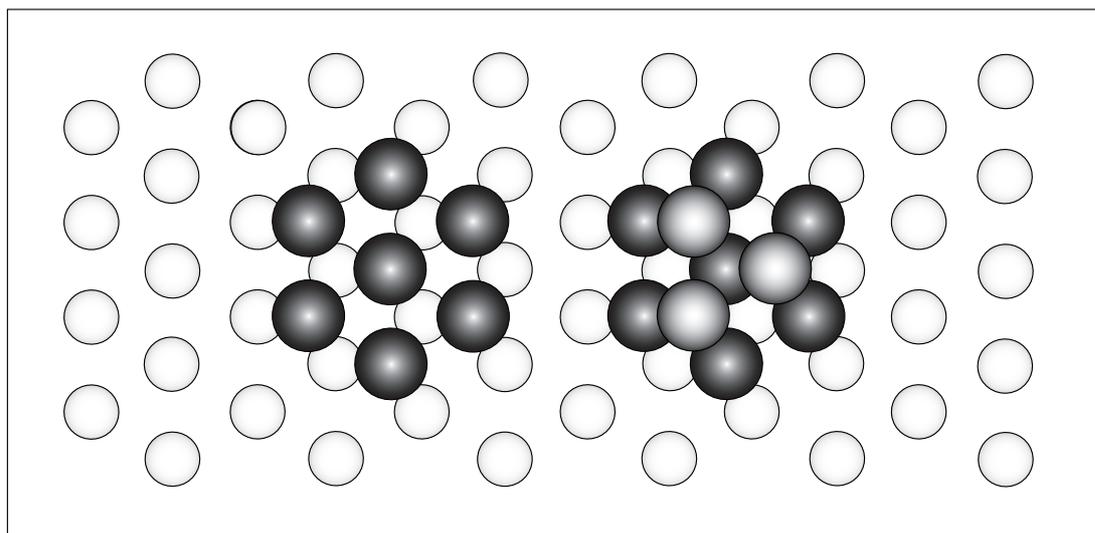
In der Gasphase zeigt das  $2p_{3/2}$ -Röntgenabsorptionsspektrum von atomarem Chrom [148] eine Multiplettaufspaltung mit mehreren gut aufgelösten Linien. In metallischem Chrom ist eine Auflösung dieser Feinstruktur an der  $L_3$ -Kante wegen einer Linienverbreiterung durch Festkörpereffekte wie der Ausbildung von Energiebändern und Phononeninduzierter Verbreiterung nicht möglich [129].

Obwohl die Eigenschaften von Metall-Metall-Bindungen in bimetallic Systemen in der Literatur kontrovers diskutiert werden [149], erscheint es als wahrscheinlich, dass die Wechselwirkung eines (Übergangs)metallclusters oder -atoms mit einer (Übergangs)metallunterlage zu Änderungen der elektronischen Struktur der Adatome führt. So könnte der Überlapp der Chrom 3d-Orbitale mit den senkrecht zur Oberfläche stehenden Anteilen der Ru(001)-Ladungsdichte in einem rehybridisierten elektronischen Zustand der  $\text{Cr}_n$ -Cluster resultieren und so die schmalen Linien, die für freie Chromatome

beobachtet werden, verbreitern. Eine zusätzliche Linienverbreiterung könnte durch dynamische Effekte wie der Vibrationskopplung und der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren im angeregten Zustand hervorgerufen werden.

Wie in Abbildung 5.6 zu sehen ist, ist die  $L_3$ -Absorptionslinie von  $\text{Cr}_{10}$ -Clustern auf  $\text{Ru}(001)$  gegenüber  $\text{Cr}_7$  zu niedrigeren Photonenenergien hin verschoben. Dies steht im Gegensatz zur beobachteten allgemeinen Zunahme der Anregungsenergien mit steigender Clustergröße. Darüber hinaus ist die an  $\text{Cr}_{10}$  beobachtete  $L_3$ -Resonanz breiter als von  $\text{Cr}_1$ ,  $\text{Cr}_3$ ,  $\text{Cr}_4$  und  $\text{Cr}_7$ . Aufgrund der experimentellen Bedingungen (*soft landing* und Spektroskopie bei tiefen Temperaturen) können sowohl die Fragmentation der Cluster beim Depositionsvorgang als auch Diffusion und Inselbildung auf der Probenoberfläche als Ursache hierfür ausgeschlossen werden. Eine mögliche Erklärung könnte jedoch in unterschiedlichen Clusterstrukturen liegen. Es ist zu erwarten, dass kleine deponierte Cluster, die stark mit ihrer Unterlage wechselwirken, im Gleichgewicht zweidimensionale Strukturen bilden. Dass Chrom auf  $\text{Ru}(001)$  bis zu einer Dicke von einigen Monolagen ein lagenweises (Frank-van der Merwe) Wachstum zeigt [150, 151], ist ein weiterer Hinweis darauf, dass kleine  $\text{Cr}_n$ -Cluster auf  $\text{Ru}(001)$  zweidimensionale Strukturen bilden sollten. Diese durch die starke Cluster-Substrat-Wechselwirkung bedingten Strukturen weichen von den für freie Cluster berechneten Strukturen [152] ab.

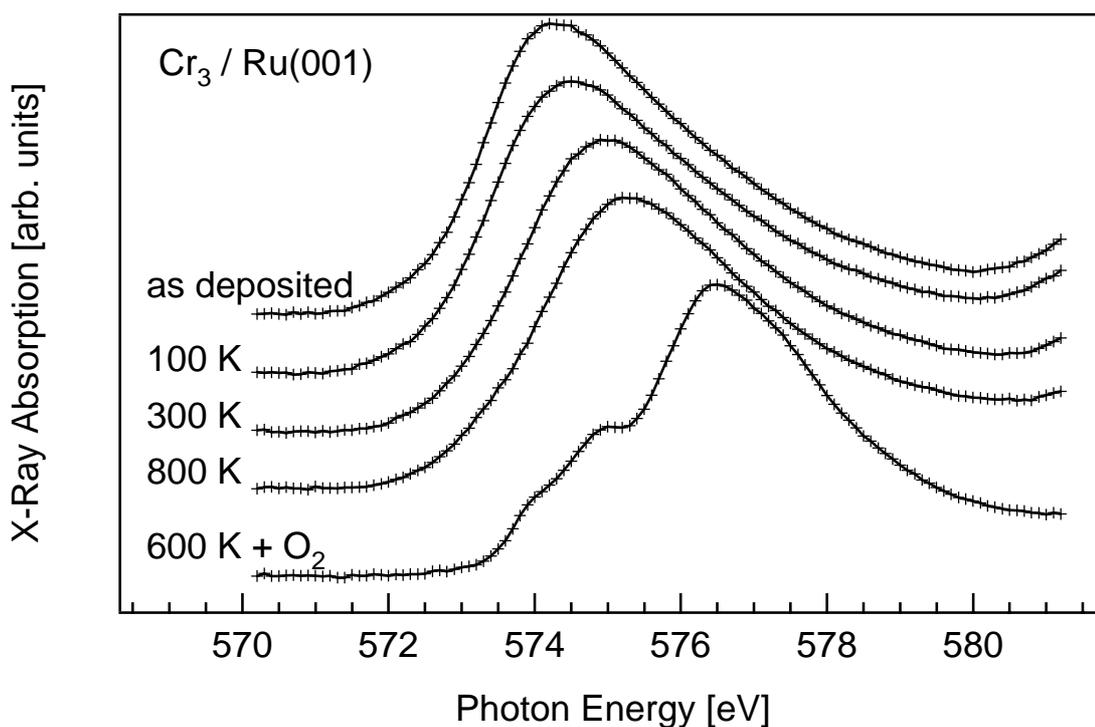
Die Struktur von  $\text{Cr}_{10}$  auf  $\text{Ru}(001)$  könnte jedoch von diesen zweidimensionalen Strukturen abweichen. Denkbar ist, dass  $\text{Cr}_{10}$  auf einer hexagonalen Oberfläche eine metastabile dreidimensionale Struktur annimmt. In einem einfachen geometrischen Bild kann  $\text{Cr}_{10}$  als hochsymmetrischer  $\text{Cr}_7$ -Cluster [153–156] mit aufgesetztem dreieckigem  $\text{Cr}_3$ -Cluster veranschaulicht werden. Diese Interpretation wird auch dadurch gestützt, dass



**Abbildung 5.7:** Strukturvorschläge für  $\text{Cr}_7$ - und  $\text{Cr}_{10}$ -Cluster auf einer hexagonalen Oberfläche.

$\text{Cr}_{10}$  mit der von allen Chromclustern niedrigsten Potentialdifferenz zwischen Sputtertarget und Probenkristall von lediglich 0,3 eV/Atom deponiert wurde. Darüber hinaus nimmt, wie in Abschnitt 1.2 beschrieben, die aus dem Sputterprozess resultierende kinetische Energie *pro Clusteratom* mit zunehmender Clustergröße ab [14, 18], und dürfte hier weniger als 1 eV pro Atom betragen. Die gesamte kinetische Energie des  $\text{Cr}_{10}$ -Clusters liegt bei der Deposition also unter 1,3 eV pro Clusteratom und dürfte, wie in Abschnitt 1.3 beschrieben, von der Argon-Pufferschicht aufgenommen werden.

Die  $L_3$ -Resonanz von  $\text{Cr}_{10}$  könnte also als eine gewichtete Summe der  $\text{Cr}_3$ - und  $\text{Cr}_7$ -Resonanzen interpretiert werden; dies würde auch die verbreiterte Linienform der  $\text{Cr}_{10}$ -Resonanz erklären. Obwohl plausibel erscheint, dass  $\text{Cr}_{10}$  als dreidimensionaler Cluster deponiert werden konnte, sollte diese Struktur durch Tempern des Clusters in eine zweidimensionale Struktur übergehen [157].



**Abbildung 5.8:** Röntgenabsorption von  $\text{Cr}_3$  auf  $\text{Ru}(001)$  wie deponiert, nach stufenweisem Tempern und nach Dosierung von 20 L Sauerstoff.

Nach kurzem Heizen der Clusterprobe auf 100 K, 300 K und 800 K zeigen sich beachtliche Verschiebungen der  $\text{Cr}_n$ -Resonanzposition zu höheren Photonenenergien. Dies ist in Abbildung 5.8 am Beispiel von  $\text{Cr}_3$  gezeigt. Trotz clusterspezifischer Unterschiede sind diese Verschiebungen für alle Chromcluster qualitativ ähnlich; unabhängig von der Clustergröße beträgt der Unterschied in der  $L_3$ -Resonanzenergie der direkt nach der Deposition gemessenen und der nach kurzzeitigem Heizen auf 800 K aufgenommenen Spektren ca. 1 eV. Die Linienform der Röntgenabsorptionsspektren wird durch das

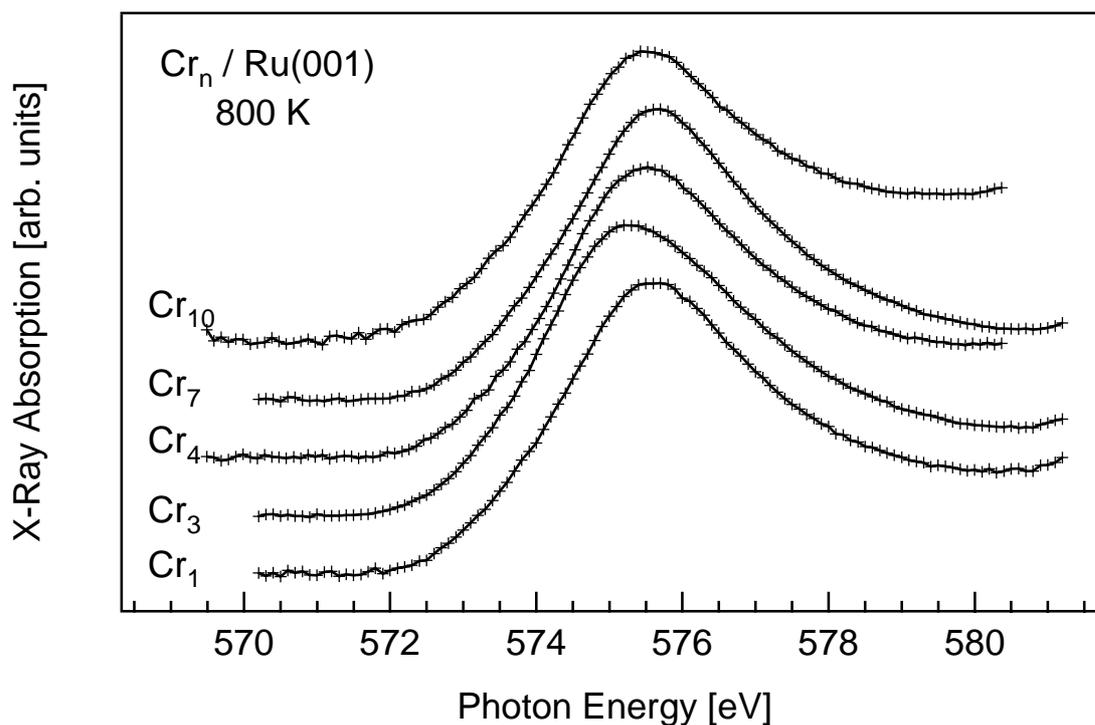


Abbildung 5.9:  $Cr_n$  auf  $Ru(001)$  nach kurzzeitigem Heizen auf 800 K.

Tempern der Cluster hingegen nicht wesentlich verändert.

In Abbildung 5.9 sind die nach kurzem Heizen auf 800 K aufgenommenen Röntgenabsorptionsspektren der  $Cr_n$ -Cluster abgebildet. Auch in diesen Spektren wird für  $Cr_3$ ,  $Cr_4$  und  $Cr_7$  mit zunehmender Clustergröße eine Verschiebung der  $L_3$ -Absorptionslinie zu höheren Energien beobachtet. Für  $Cr_1$  ist die Änderung der Resonanzposition als Folge des Temperns sehr viel größer als für die übrigen Cluster, so dass die  $L_3$ -Absorptionslinie von  $Cr_1$  nach Heizen auf 800 K bei höheren Photonenenergien als für  $Cr_3$  und  $Cr_4$  liegt. Diese starke Energieverschiebung könnte als Folge einer hohen Mobilität der Chromatome auf der  $Ru(001)$ -Oberfläche interpretiert werden, die zu einem zweidimensionalen Inselwachstum führen könnte. Denkbar ist aber auch die Bildung einer Oberflächenlegierung.

Die Unterschiede in der Linienform und den Resonanzenergien in den Absorptionsspektren von  $Cr_{10}$  und  $Cr_7$  sind nach Tempern bei 800 K sehr viel weniger deutlich ausgeprägt als direkt nach der Deposition. Dies könnte an einem Übergang von der oben diskutierten dreidimensionalen in eine zweidimensionale Struktur der  $Cr_{10}$ -Cluster liegen.

Die für alle Cluster beobachteten Verschiebungen der  $L_3$ -Resonanzposition nach stufenweisem Tempern sollten eine Folge von Änderungen der Clusterstruktur sein und ließen sich entweder durch Diffusion und Agglomeration der Cluster oder durch Bil-

dung einer Oberflächenlegierung [20, 158] erklären. Interessanterweise zeigen sich diese Verschiebungen selbst für Cr<sub>7</sub>-Cluster, die sich sowohl in theoretischen [155, 156, 159] als auch experimentellen [153, 154, 160] Untersuchungen als besonders stabile Einheiten auf einer dichtgepackten Oberfläche wie Ru(001) erwiesen haben. Aus dieser Tatsache und daraus, dass selbst nach Tempern bei 800 K noch clusterspezifische Unterschiede in den Röntgenabsorptionsspektren zu sehen sind, lässt sich folgern, dass Clusterdiffusion und Inselbildung allein nicht die wesentlichen Prozesse sein können, die für die Verschiebungen der Resonanzenergien nach stufenweisem Heizen verantwortlich sind. Dass sich die Resonanzpositionen mit Tempern ausschließlich zu höheren Energien hin verschieben, wird als Hinweis darauf gewertet, dass größere oder höher koordinierte Einheiten gebildet werden, ein Auseinanderbrechen der Cluster bei erhöhten Temperaturen aber nicht stattfindet.

Wie in Tabelle 5.1 zu erkennen ist, wurden alle Cr<sub>n</sub>-Cluster mit der gleichen atomaren Bedeckung auf die Ru(001)-Unterlage deponiert. Wenn die Cr<sub>n</sub>-Cluster auf der Ru(001)-Oberfläche eine Legierung bilden würden, wäre eine annähernd gleiche Konzentration von Chromatomen in dieser Legierung zu erwarten. Dass jedoch auch nach Heizen auf 800 K noch Unterschiede in den Röntgenabsorptionsspektren der Cluster festgestellt werden können, ist ein Hinweis darauf, dass weiterhin unterschiedliche elektronische und geometrische Strukturen der Cr<sub>n</sub>-Cluster vorliegen, auch wenn es sich dabei nicht mehr um die ursprünglich deponierten Spezies handeln dürfte.

Eine mögliche Erklärung könnte hier jedoch ein Einbau der Cluster in die Ru(001) Oberfläche [161] liefern. Im Falle einer Diffusion von Rutheniumatomen auf die Oberfläche der Cr<sub>n</sub>-Cluster könnten die Cluster geometrisch intakt bleiben, ihr Röntgenabsorptionssignal würde sich aber aufgrund der geänderten lokalen Umgebung verändern.

Nach Dosierung von 20 L O<sub>2</sub> bei 600 K gleichen die Cr<sub>n</sub> L<sub>3</sub>-Absorptionsspektren in Abbildung 5.10 ebenso wie im Falle der auf (1×1)O/Ru(001) deponierten Cr<sub>n</sub>-Cluster denen von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [147]. Unabhängig von der ursprünglichen Clustergröße zeigen alle Cr<sub>n</sub>-Cluster im wesentlichen das gleiche Absorptionsspektrum, obwohl nach Tempern bei 800 K deutliche Unterschiede in der Röntgenabsorption zu erkennen sind. Dies deutet auf eine starke Bindung des Sauerstoffs an die Cr<sub>n</sub>-Cluster hin, wie sie auch bei den auf (1×1)O/Ru(001) deponierten Clustern beobachtet wurde. Gleichzeitig sind die nahezu identischen Absorptionsspektren in Abbildung 5.10 ein Hinweis auf eine identische lokale geometrische und elektronische Struktur und somit auf eine geometrische Neuordnung der Chromatome während des Oxidationsprozesses.

Die hohe Reaktivität der Chromcluster gegenüber Sauerstoff zeigt sich auch darin, dass nur dann Absorptionsspektren reiner Cr<sub>n</sub>-Cluster auf Ru(001) aufgenommen werden konnten, wenn der Sauerstoffpartialdruck in der Spektroskopiekammer selbst bei einem Basisdruck von  $1 \times 10^{-10}$  mbar so niedrig wie möglich gehalten wurde. Bereits geringste Mengen an O<sub>2</sub> vereiteln die saubere Präparation von Cr<sub>n</sub>-Clustern und führen zu Spektren, die den in Abbildung 5.3 und 5.4 dargestellten Absorptionsspektren der

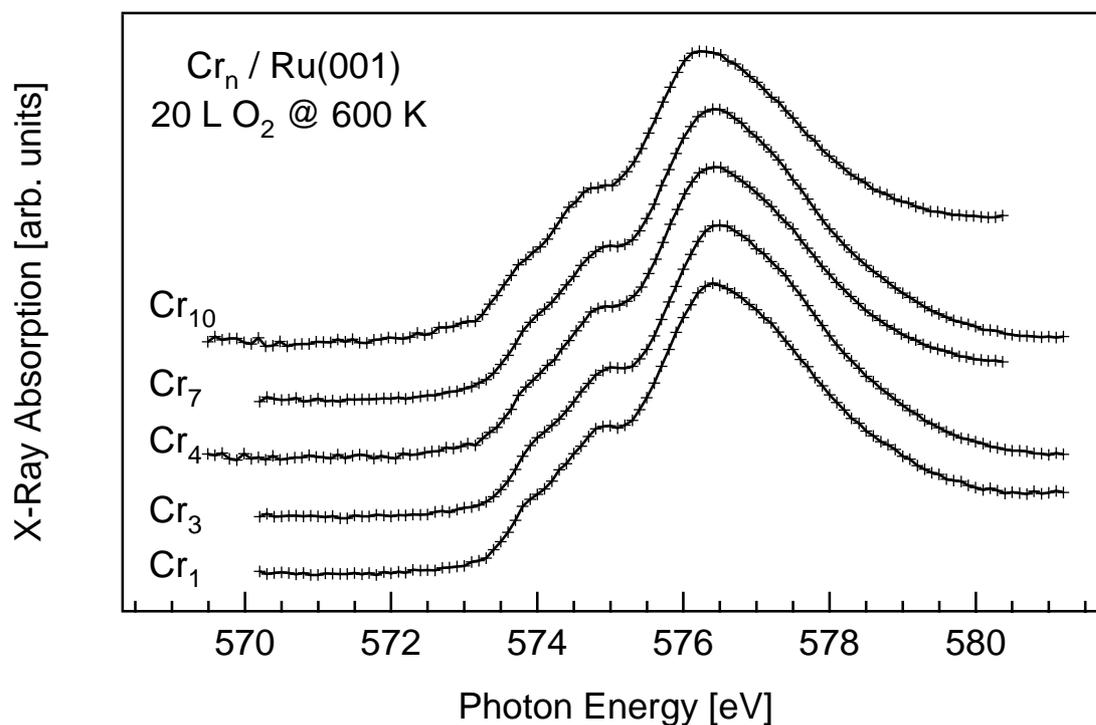


Abbildung 5.10:  $Cr_n$  auf  $Ru(001)$  nach Sauerstoffdosierung.

auf  $(1 \times 1)O/Ru(001)$  deponierten Cluster ähneln. Diese hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff wurde bei  $Fe_n$ - und  $Ni_n$ -Clustern nicht beobachtet.

Insgesamt haben die Röntgenabsorptionsexperimente an  $Cr_n$ -Clustern gezeigt, dass eine spektroskopische Untersuchung auch hochverdünnter Proben mit einer Bedeckung von ca. 0,03 ML mit Synchrotronstrahlung möglich ist. Ebenso zeigt sich, dass der verwendete experimentelle Aufbau geeignet ist, um massenseparierte Cluster zerstörungsfrei zu deponieren. Die für  $Cr_n$ -Cluster beobachtete hohe chemische Reaktivität wird bei  $Fe_n$ -Clustern nicht beobachtet und stellt daher bei der nachfolgend betrachteten Präparation von  $Fe_n$ -Clustern kein Problem dar. Die Wechselwirkung der Cluster mit dem Substrat kann aber auch hier eine Rolle spielen.

## Kapitel 6

# Datenaufnahme und -analyse

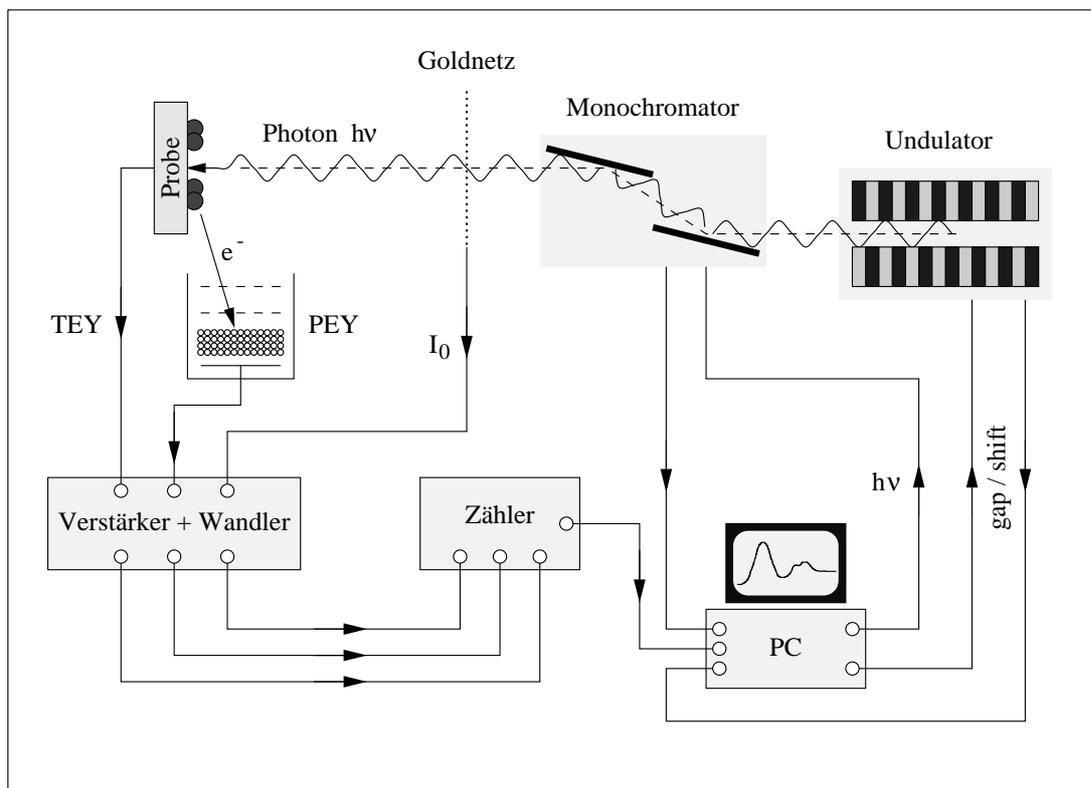
Die Aufnahme der Innerschalenabsorptionsspektren verläuft für die  $\text{Fe}_n$ -Cluster und die Ni/Cu(100)-Schichten nach dem gleichen Muster. In der Datenauswertung unterscheiden sich die beiden Systeme allerdings geringfügig. In Abschnitt 6.1 wird deshalb zunächst das Prinzip der Datenaufnahme erläutert, bevor in Abschnitt 6.2 auf die Analyse der Daten eingegangen wird. In den Abschnitten 6.3 und 6.4 wird die Auswertung der Ni/Cu(100)-Spektren diskutiert. Diese Betrachtungen sind für die Auswertung und Interpretation der  $\text{Fe}_n$ -Daten relevant, die in den Kapiteln 7 und 8 vorgenommen werden.

### 6.1 Datenaufnahme

Die Aufnahme von Rumpfniveauabsorptionsspektren der Probe erfolgt in einer gleichzeitigen Messung des TEY und des PEY. In Abbildung 6.1 ist die Messdatenerfassung und Experimentsteuerung schematisch dargestellt.

Die von einem Undulator erzeugte Synchrotronstrahlung wird monochromatisiert und auf die Probe fokussiert. Aus der Probe werden dadurch Photoelektronen und Augerelektronen ausgelöst. Über eine Probenstrommessung werden alle primären und sekundären Elektronen als Gesamtelektronenausbeute im TEY-Modus nachgewiesen, mit dem in Abschnitt 1.1 beschriebenen Partial Yield Detektor werden überwiegend die Augerelektronen der deponierten Cluster als partielle Elektronenausbeute im PEY-Modus gemessen.

Die TEY- und PEY-Signale werden von einem Experimentrechner als Funktion der am Monochromator eingestellten Photonenenergie  $h\nu$  aufgezeichnet. Dazu werden sowohl das TEY-Signal des Probenstroms als auch das PEY-Signal des Detektors über einen Nanoampère-Elektrometerverstärker mit nachgeschaltetem Spannungs-Frequenz-Wandler gemessen, der an seinem Ausgang ein zur Eingangsstromstärke proportio-



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung des Messprinzips am Synchrotronmessplatz. Vgl. den in Abschnitt 1.1 dargestellten Aufbau.

nales Frequenzsignal liefert. Gleichzeitig werden mit dem Nanoampère-Elektrometerverstärker auch der TEY des hinter dem Austrittsspalt liegenden Refokussierspiegels (in Abbildung 6.1 nicht eingezeichnet) und das TEY-Signal eines Goldnetzes im Strahlengang zwischen Refokussierspiegel und Experimentierkammer als Referenzsignale gemessen. Das Refokussierspiegelsignal dient wie das Goldnetzsignal als ein Maß für den einfallenden Photonenfluss  $I_0$  und damit als Normierungssignal für die aufgenommenen Absorptionsspektren. Um systematische Fehler so gering wie möglich zu halten, werden die Normierungssignale im gleichen Zeitfenster wie die TEY- und PEY-Absorptionssignale der Clusterprobe aufgenommen. Um eventuelle Schwankungen in den Absorptionssignalen beurteilen zu können, wird der Speicherringstrom ebenfalls mitgeschrieben.

Die vom Verstärker gelieferten TTL-Rechteckpulse werden über Zählerkarten in einen Experimentrechner eingelesen und die Zählrate dort als Funktion der Photonenenergie gespeichert. Dieser Experimentrechner wählt für jeden Messpunkt eines vorher festgelegten Energieintervalls die passende Photonenenergie  $h\nu$  aus und steuert die entsprechenden Monochromator- und Undulatorpositionen an. Um für die XMCD-Messungen einen gleichmäßigen Polarisationsgrad der zirkular polarisierten Synchrotronstrahlung

zu gewährleisten, muss dabei nicht nur der vertikale Abstand zwischen den Magnetstrukturen des Undulators (das Undulatorgap) in Abhängigkeit von der gewählten Photonenenergie verändert, sondern auch, wie in Abschnitt 1.5 beschrieben, deren horizontale Verschiebung angepasst werden. Für jeden Messpunkt werden die angefahrte und die zurückgemeldete Monochromatorposition, das vertikale Undulatorgap und die horizontale Verschiebung aufgezeichnet. Die Aufzeichnung der jeweiligen horizontalen und vertikalen Undulatorpositionen und der aktuellen Monochromatorposition dient der Kontrolle der Polarisationsrichtung der Undulatorstrahlung.

Über die Einstellungen der Zählerkarten, mit denen die Absorptionsspektren aufgenommen werden, kann die Zählzeit pro Messpunkt festgelegt werden. Die Zählzeit der mit zirkular polarisiertem Licht an den  $Fe_n$ -Clustern mit Photonenenergien  $h\nu$  von 690–750 eV aufgenommenen Innerschalenabsorptionsspektren beträgt bei einer Schrittweite von 250 meV jeweils 4 s pro Messpunkt. Zur Verbesserung der Zählstatistik wurden für jede Polarisationsrichtung der zirkular polarisierten Röntgenstrahlung zwei Absorptionsspektren aufgenommen. Dabei wurde die Polarisationsrichtung der einfallenden Röntgenstrahlung jeweils nach der Aufnahme des ersten und des dritten Spektrums umgekehrt.

Um die Magnetisierung der Ni/Cu(100)-Unterlage beurteilen zu können, wird für jede präparierte Clusterprobe die Röntgenabsorption an den  $L_{2,3}$ -Kanten der ultradünnen Nickelschichten ebenfalls mit zirkular polarisiertem Licht und einer Zählzeit von 2 s pro Messpunkt bei einer Schrittweite von 0,33 eV im Photonenenergiebereich von 840–890 eV aufgenommen. Zur Kontrolle der Ni/Cu(100)-Schichtdicke wurden Absorptionsspektren der Nickel- und Kupfer- $L_{2,3}$ -Kanten mit linear polarisiertem Licht im weiten Energiebereich von 840–950 eV mit 1 s Zählzeit und einer Schrittweite von 1 eV aufgenommen. In Tabelle 6.1 sind die Energiebereiche und Zählzeiten der verschiedenen Absorptionsspektren zusammengefasst.

Die weiten Energiebereiche der mit zirkular polarisiertem Licht aufgenommenen Rönt-

	Absorptionsspektren		
	$Fe_n$ (XMCD)	Ni/Cu(100) (XMCD)	Ni-Schichtdicke (XAS)
Photonenenergie [eV]	690–750	850–890	840–950
Polarisation	zirkular	zirkular	linear
Schrittweite [eV]	0,25	0,33	1
Zählzeit [s]	4	2	1
Anzahl der Spektren pro Polarisationsrichtung	2	1	1

**Tabelle 6.1:** Energieintervalle und Polarisierungen der an den  $Fe_n$ -Clustern und den ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten aufgenommenen Röntgenabsorptionsspektren.

genabsorptionsspektren an den  $L_{2,3}$ -Kanten der Eisencluster und der Nickelunterlage wurden gewählt, um vor der  $L_3$ -Kante den Untergrund anpassen zu können und sicherzustellen, dass das Differenzsignal hinter der  $L_2$ -Kante auf Null abfällt.

In vorbereitenden Messungen wurde die Röntgenabsorption der parallel und antiparallel zur Oberflächennormalen magnetisierten Ni/Cu(100)-Schicht an den Nickel  $L_{2,3}$ -Kanten mit links- und rechtszirkular polarisiertem Licht gemessen. Dabei war kein Unterschied in den aus den unterschiedlichen Spektren gebildeten XMCD-Asymmetrien festzustellen, so dass systematische Fehler in der Messung der partiellen oder der Gesamtelektronenausbeute, die von der Magnetisierung der Unterlage herrühren könnten, ausgeschlossen werden können.

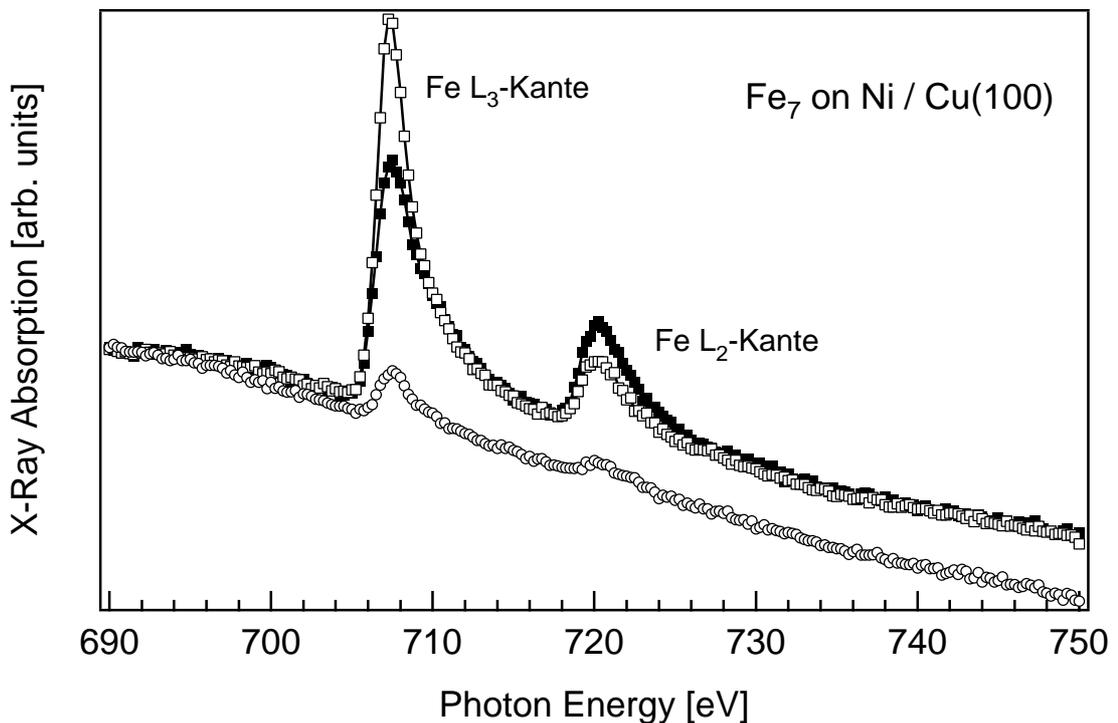
Zur Kontrolle der Clusterbedeckung wurde für jede Clusterserie die räumliche Verteilung der deponierten Cluster auf der Ni/Cu(100)-Probenoberfläche bestimmt. Dazu wurde die Röntgenabsorption an der  $L_3$ -Kante der Cluster auf der Probe in der Umgebung des deponierten Clusterspots rasterartig aufgenommen. Die Ausdehnung des Clusterspots stimmte dabei etwa mit der Größe des in Abbildung 1.4 in Abschnitt 1.1 gezeigten Stiftdetektors überein. Da außerdem während der Deposition der Clusterstrom gemessen wurde, konnten Abweichungen in der Clusterstromdichte durch eine Korrektur der Depositionszeit ausgeglichen werden, so dass auch die tatsächliche Bedeckung nicht wesentlich von der vor der Deposition, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, festgelegten Bedeckung abweicht. Allgemein lässt sich allerdings feststellen, dass größere Cluster besser fokussiert werden können als kleinere Cluster.

## 6.2 Datenauswertung

Zur Auswertung der polarisationsabhängig gemessenen Spektren werden die Rohdaten durch ein Referenzsignal dividiert und so auf den einfallenden Photonenfluss  $I_0$  normiert. Das Absorptionssignal des Refokussierspiegels hat sich dabei gegenüber dem Signal des Goldnetzes als das zuverlässigere und rauschärmere Normierungssignal erwiesen. Typische Refokussierspiegelströme liegen bei einer Breite des Austrittsspalts von  $100\ \mu\text{m}$  und Speicherringströmen von  $100\text{--}200\ \text{mA}$  im Bereich von  $10\text{--}20\ \text{nA}$ ; das Referenzsignal des Goldnetzes liegt dagegen bei Strömen von etwa  $150\ \text{pA}$ .

Um das Röntgenabsorptionssignal der deponierten Cluster von dem des darunterliegenden Substrats zu trennen, wird von den normierten Clusterspektren ein mit der gleichen Statistik gemessenes normiertes Untergrundspektrum einer sauberen Ni/Cu(100)-Schicht, d.h. einer Ni/Cu(100)-Präparation ohne Deposition von Eisenclustern abgezogen.

In Abbildung 6.2 ist am Beispiel des  $\text{Fe}_7$ -Clusters mit offenen bzw. ausgefüllten Qua-

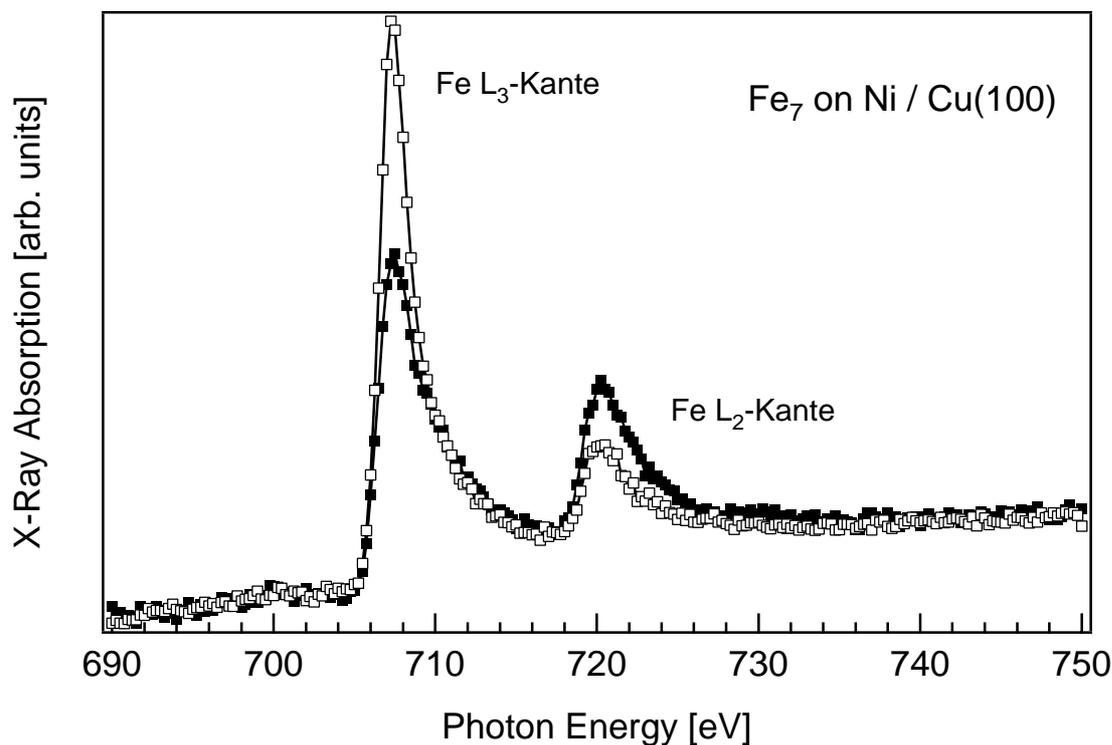


**Abbildung 6.2:** Normierte polarisationsabhängige Röntgenabsorptionsmessung von  $Fe_7$ -Clustern auf Ni/Cu(100) an den Eisen- $L_{2,3}$ -Kanten. Ausgefüllte Quadrate: parallele und offene Quadrate: antiparallele Orientierung von Helizität und Probenmagnetisierung. Offene Kreise: Untergrundspektrum der Ni/Cu(100)-Schicht ohne Deposition von  $Fe_n$ -Clustern.

draten gezeigt, wie sich die an den Eisen  $L_{2,3}$ -Kanten aufgenommenen normierten Absorptionsspektren der auf der magnetisierten Ni/Cu(100)-Unterlage deponierten  $Fe_n$ -Cluster für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht unterscheiden. Zum Vergleich ist in Abbildung 6.2 mit offenen Kreisen auch das normierte Absorptionssignal der reinen Ni/Cu(100)-Unterlage gezeigt, das als Untergrundsignal von den Absorptionsspektren der Cluster abgezogen wird.

Die Bedeckung der Ni/Cu(100)-Oberfläche mit den  $Fe_7$ -Clustern, an denen die in Abbildung 6.2 gezeigten Spektren aufgenommen wurden, beträgt 0,03 ML; trotz dieser geringen Bedeckung ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis sehr gut. Die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte der Röntgenabsorption für die mit ausgefüllten Quadraten dargestellte parallele bzw. mit offenen Quadraten dargestellte antiparallele Orientierung von Helizität  $\vec{\sigma}$  und Magnetisierung  $\vec{M}$  sind in diesen Spektren deutlich zu erkennen. Bereits ohne Untergrundabzug liegen die mit links- und rechtszirkular polarisiertem Licht aufgenommenen normierten Absorptionsspektren in den Bereichen vor und hinter den Eisen  $L_{2,3}$ -Kanten sehr gut übereinander.

Das leichte Eisen-Absorptionssignal im Spektrum der Ni/Cu(100)-Unterlage rührt vermutlich von Eisen-Verunreinigungen der im Verdampfer verwendeten Nickelfolie (Rein-

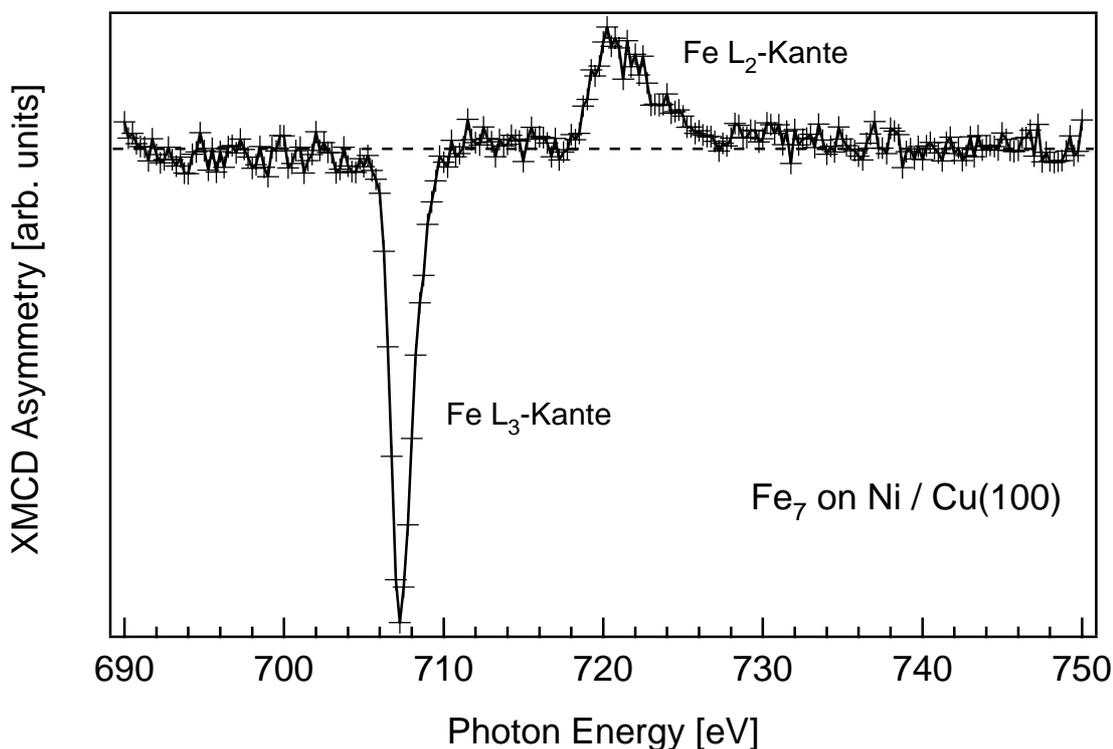


**Abbildung 6.3:** Normierte polarisationsabhängige Röntgenabsorption von  $Fe_7$ -Clustern auf Ni/Cu(100) an den Eisen- $L_{2,3}$ -Kanten. Parallele (ausgefüllte Quadrate) und antiparallele (offene Quadrate) Orientierung von Helizität  $\vec{\sigma}$  und Probenmagnetisierung  $\vec{M}$ .

heit 99,999 %, siehe Abschnitt 1.1) her. Durch Subtraktion des gemessenen Untergrundspektrums fällt dieser Anteil aus den Absorptionsspektren der deponierten  $Fe_n$ -Cluster heraus und stört weder bei der Bildung der XMCD-Asymmetrie noch bei der Bildung des Summenspektrums. Die mit links- und rechtszirkular polarisiertem Licht aufgenommenen Untergrundspektren unterscheiden sich nicht messbar, so dass das in Abbildung 6.2 gezeigte, aus beiden Spektren gemittelte und daher glattere Spektrum zur Untergrundkorrektur verwendet wurde.

In Abbildung 6.3 sind die polarisationsabhängig gemessenen  $L_{2,3}$ -Röntgenabsorptionsspektren von  $Fe_7$ -Clustern nach Untergrundabzug gezeigt; der Unterschied zwischen den mit paralleler (ausgefüllte Quadrate) und antiparalleler (offene Quadrate) Orientierung von Helizität  $\vec{\sigma}$  und Magnetisierung  $\vec{M}$  aufgenommenen Spektren ist hier noch deutlicher zu erkennen, als dies bereits in Abbildung 6.2 der Fall war. Auch nach der Untergrundkorrektur liegen beide Spektren vor der  $L_3$ - und hinter der  $L_2$ -Kante sehr gut übereinander.

Die leichte Struktur vor der  $L_3$ -Kante der  $Fe_7$ -Cluster rührt vermutlich von kodeponiertem Xenon her, das trotz des hohen Strömungswiderstandes des Clusterstrahlrohres (vgl. Abschnitt 1.1) aus der Sputterkammer in die UHV-Spektroskopiekammer einge-

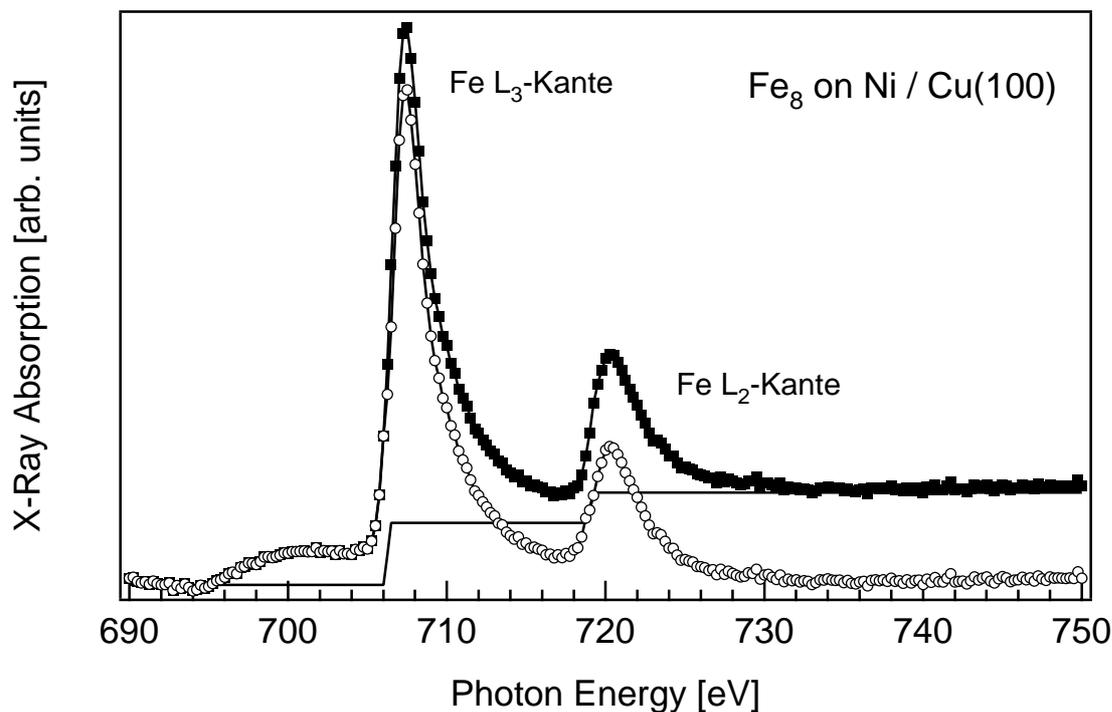


**Abbildung 6.4:** XMCD-Asymmetrie von 0,03 ML  $Fe_7$ -Clustern auf Ni/Cu(100). Vgl. Abb. 6.3.

tragen wird und auch nach kurzzeitigem Heizen der Probe auf 100 K nicht von der Oberfläche entfernt wird. Da Xenon aber unmagnetisch ist, der Absorptionseffizienzwirkungsquerschnitt sich also für links- und rechtszirkular polarisierte Strahlung nicht unterscheidet, fällt diese Struktur bei der Bildung der XMCD-Asymmetrie aus den Spektren heraus. In Abbildung 6.3 ist bereits erkennbar, dass die Asymmetrien an den  $L_3$ - und  $L_2$ -Kanten kleiner  $Fe_n$ -Cluster auf Ni/Cu(100) stark ausgeprägt sind.

Nach Normierung auf den Photonenfluss  $I_0$  und Untergrundabzug wird durch Subtraktion eines mit antiparalleler Orientierung von Helizität  $\vec{\sigma}$  und Probenmagnetisierung  $\vec{M}$  aufgenommenen Spektrums von einem mit paralleler Orientierung von  $\vec{\sigma}$  und  $\vec{M}$  aufgenommenen Spektrum ein Differenzspektrum gebildet. Ein solches Differenzspektrum ist in Abbildung 6.4 für 0,03 ML  $Fe_7$  auf Ni/Cu(100) gezeigt. Trotz dieser sehr geringen  $Fe_7$ -Bedeckung der Ni/Cu(100)-Oberfläche ist das Verhältnis von Signal zu Rauschen gut, die wesentlichen Merkmale der XMCD-Asymmetrie sind in Abbildung 6.4 klar zu erkennen. Die Nulllinie des Differenzspektrums ist hier als gestrichelte Linie eingezeichnet. Wie bereits im Vergleich der Absorptionsspektren zu erkennen war, fällt das Differenzspektrum etwa 10–15 eV oberhalb der  $L_2$ -Kante auf Null ab.

Die XMCD-Asymmetrie ist für  $Fe_7$  wie für alle anderen  $Fe_n$ -Cluster an der Eisen  $L_3$ -Kante negativ und an der  $L_2$ -Kante positiv. Ein Vergleich mit dem Vorzeichen der



**Abbildung 6.5:**  $Fe_8$ -Summenspektrum. Ausgefüllte Quadrate: Summe der mit rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht aufgenommenen Spektren; durchgezogene Linie: Stufenfunktion; offene Kreise: Spektrum nach Abzug der Stufenfunktion. Die Struktur vor der Eisen  $L_3$ -Kante rührt von Xenon her, das während der Clusterdeposition auf der Probe adsorbiert ist.

in Abbildung 6.7 dargestellten Asymmetrie der Ni/Cu(100)-Unterlage zeigt, dass alle  $Fe_n$ -Cluster ferromagnetisch an das Ni/Cu(100)-Substrat koppeln. Eine genaue Auswertung der magnetischen Eigenschaften der deponierten  $Fe_n$ -Cluster wird in Abschnitt 7 vorgenommen.

Zur Normierung der XMCD-Asymmetrie wird aus zwei mit entgegengesetzten Polarisationen aufgenommenen, auf  $I_0$  normierten und untergrundkorrigierten Spektren ein gemittelttes Summenspektrum gebildet. Ein solches Summenspektrum von  $Fe_8$ -Clustern, das der Absorption von linear polarisiertem Licht mit  $\vec{E}$ -Vektor in der Probenoberfläche entspricht, ist in Abbildung 6.5 mit ausgefüllten Quadraten gezeigt. Auch hier ist, wie im Spektrum der  $Fe_7$ -Cluster, unterhalb der Eisen- $L_3$ -Kante die Röntgenabsorption von adsorbiertem Xenon aus der Sputterkammer zu erkennen.

Um bei der Integration dieses Summenspektrums entsprechend der in Abschnitt 3.2 erläuterten XMCD-Summenregeln nur die  $2p \rightarrow 3d$ -, nicht aber die  $2p \rightarrow 4s$ - bzw. die Übergänge in Kontinuumszustände zu berücksichtigen, wird von diesem Summenspektrum eine ebenfalls in Abbildung 6.5 als durchgezogene Linie dargestellte Stufenfunktion mit einem Verhältnis der Kontinuumsstufen an der  $L_3$ - und  $L_2$ -Kante von 2:1 ab-

gezogen. Als Ergebnis dieser Subtraktion ergibt sich das in Abbildung 6.5 mit offenen Kreisen dargestellte Spektrum. Wie in Abbildung 6.5 zu erkennen ist, wird mit dieser Wahl der Stufenfunktion das Integral des Summenspektrums leicht überschätzt; die über die XMCD-Summenregeln bestimmten magnetischen Momente der  $\text{Fe}_n$ -Cluster werden also leicht unterschätzt.

Die so erhaltenen normierten XMCD-Asymmetrien und Summenspektren werden entsprechend den in Abschnitt 3.2 dargestellten XMCD-Summenregeln integriert. Die Integrationsgrenzen wurden dabei so gewählt, dass jeweils getrennt über die  $L_3$ - und  $L_2$ -Kante sowie über den gesamten Bereich der  $L_{2,3}$ -Kanten integriert werden konnte. Dabei wurde bei der separaten Integration über die einzelnen Kanten der XMCD-Asymmetrie darauf geachtet, die Integrationsgrenzen so zu wählen, dass die Intensität an diesen auf Null abgefallen ist. Auf diese Weise sollte der Fehler, der sich durch die Wahl der Integrationsgrenzen ergeben kann, möglichst klein gehalten werden. Die bei der Analyse der  $\text{Fe}_n$ - und  $\text{Ni}/\text{Cu}(100)$ -Spektren verwendeten Integrationsgrenzen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

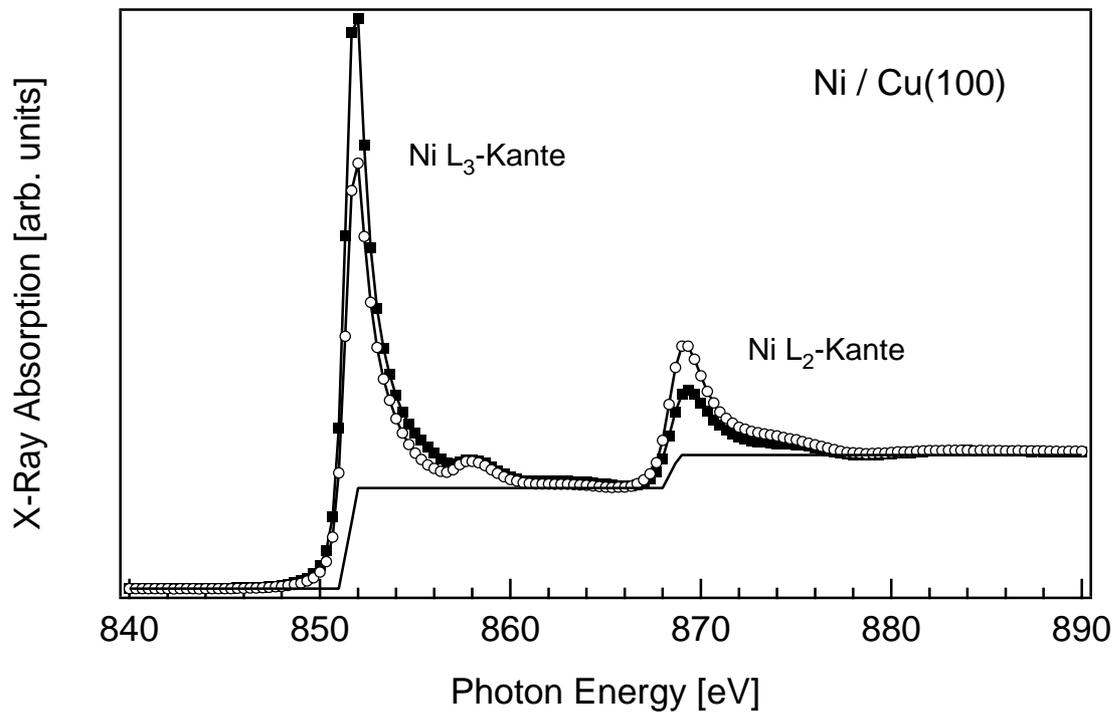
	Integrationsgrenzen [eV]		
	$L_3$ -Kante	$L_2$ -Kante	$L_{2,3}$ -Kanten
$\text{Fe}_n$ -Summenspektrum	705–715	—	705–730
$\text{Fe}_n$ -Asymmetrie	704–712	715–730	—
$\text{Ni}/\text{Cu}(100)$ -Summenspektrum	—	—	845–885
$\text{Ni}/\text{Cu}(100)$ -Asymmetrie	845–865	865–885	—

**Tabelle 6.2:** Bei der Integration der  $\text{Fe}_n$ - und  $\text{Ni}/\text{Cu}(100)$ -Spektren verwendete Integrationsgrenzen.

Aus den entsprechenden Integralen der Asymmetrie sowie aus dem Integral des Summenspektrums wurden über die XMCD-Summenregeln magnetische Momente der  $\text{Fe}_n$ -Cluster und der  $\text{Ni}/\text{Cu}(100)$ -Unterlage bestimmt. Auf die magnetischen Momente der  $\text{Ni}/\text{Cu}(100)$ -Unterlage wird in Abschnitt 6.3 näher eingegangen, die magnetischen Eigenschaften der  $\text{Fe}_n$ -Cluster sind in Abschnitt 7 ausführlich diskutiert.

### 6.3 Ultradünne Nickelschichten

Die Schichtdicke und Magnetisierung der auf dem  $\text{Cu}(100)$ -Einkristall gewachsenen ultradünnen Nickelschichten wurde für jede Deposition der  $\text{Fe}_n$ -Cluster überprüft, um eine möglichst gleichmäßige Probenpräparation und damit gleichbleibende Eigenschaften der  $\text{Ni}/\text{Cu}(100)$ -Unterlage gewährleisten zu können.

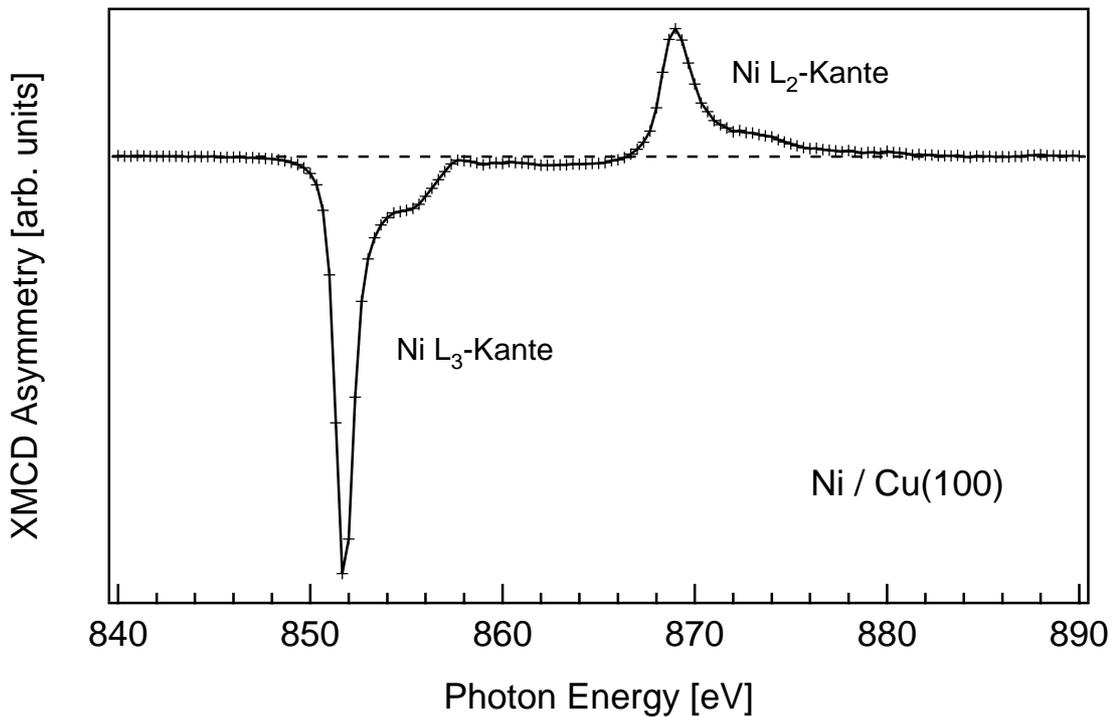


**Abbildung 6.6:** Normiertes polarisationsabhängiges XAS-Signal der ultradünnen Nickel-schicht, aufgenommen im PEY-Modus. Ausgefüllte Quadrate: antiparallele, offene Kreise: parallele Orientierung von  $\vec{\sigma}$  und  $\vec{M}$ . Die Höhe der Stufenkante wurde willkürlich auf Eins normiert. Dargestellt ist auch die angepasste Stufenfunktion.

Ähnlich wie für die  $\text{Fe}_n$ -Cluster erfolgt die Bestimmung der Magnetisierung der ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten über eine Messung des zirkularen magnetischen Röntgenschroismas an den Nickel  $\text{L}_3$ - und  $\text{L}_2$ -Kanten. In Abbildung 6.7 sind zwei mit rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht an den  $\text{L}_{2,3}$ -Kanten der remanent magnetisierten Ni/Cu(100)-Schicht aufgenommene Röntgenabsorptionsspektren dargestellt. Auch hier ist, wie bei den in Abschnitt 6.2 gezeigten  $\text{Fe}_n$ -Spektren, ein deutlicher Unterschied in der Absorption von rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht zu erkennen. Aus diesen Spektren wird über die in Abschnitt 3.2 erläuterten XMCD-Summenregeln die Magnetisierung der Ni/Cu(100)-Unterlage bestimmt.

Zur Auswertung wurden die polarisationsabhängig gemessenen Innerschalenabsorptionsspektren der Ni/Cu(100)-Schichten ähnlich behandelt wie die Spektren der  $\text{Fe}_n$ -Cluster. Eine Untergrundkorrektur erwies sich für die festkörperähnlichen Spektren der Ni/Cu(100)-Schichten allerdings als nicht notwendig; die Spektren wurden lediglich durch Subtraktion einer Konstanten vor der  $\text{L}_3$ -Absorptionskante auf Null gebracht.

Aus den mit links- und rechtszirkular polarisiertem Licht aufgenommenen Absorptionsspektren der Ni/Cu(100)-Schichten wurde für die Anwendung der XMCD-Summen-

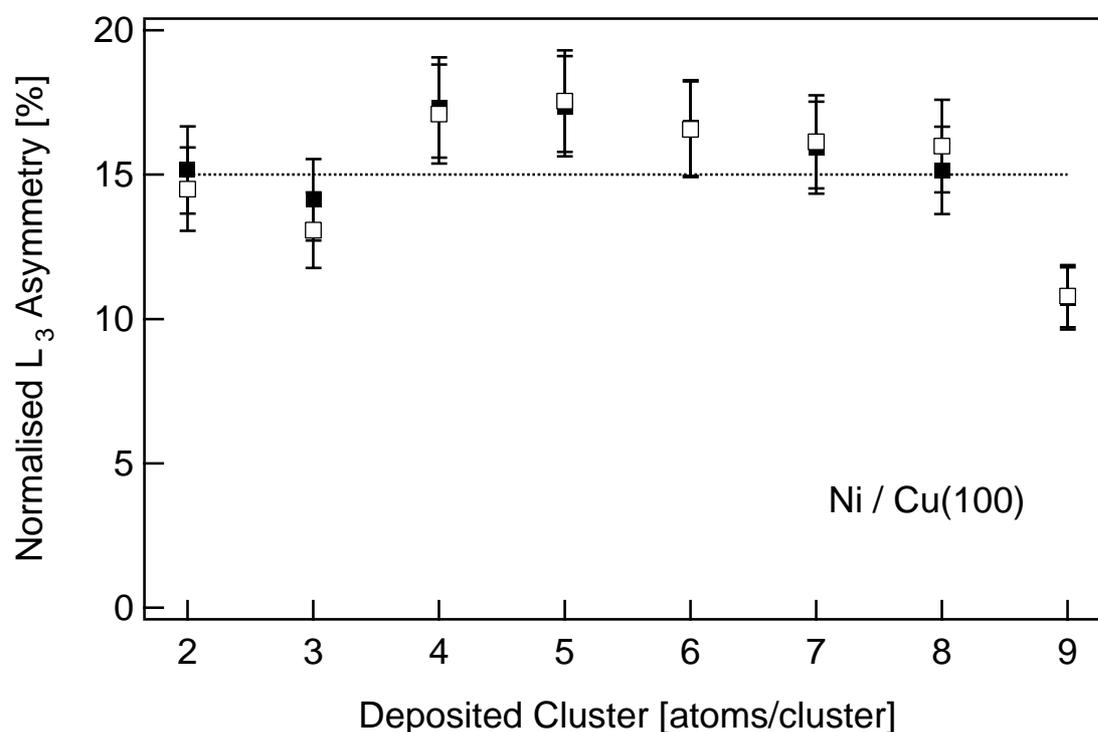


**Abbildung 6.7:** XMCD-Signal der ultradünnen Ni/Cu(100)-Schicht, aufgenommen im PEY. Die Nulllinie der Asymmetrie ist als gestrichelte Linie eingezeichnet.

regeln die XMCD-Asymmetrie sowie ein gemittelttes Summenspektrum gebildet. In Abbildung 6.6 ist neben den normierten Röntgenabsorptionsspektren der Ni/Cu(100)-Schichten auch die Stufenfunktion gezeigt, die vor der Integration des Summenspektrums von diesem abgezogen wurde, da bei der Anwendung der XMCD-Summenregeln nur Übergänge in d-Zustände berücksichtigt werden.

Die XMCD-Asymmetrie an der  $L_{2,3}$ -Kante einer ultradünnen Ni/Cu(100)-Schicht ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Da es sich bei den an den Ni/Cu(100)-Schichten aufgenommenen Spektren im Vergleich zu den Spektren der darauf deponierten  $Fe_n$ -Cluster schon fast um Festkörperspektren handelt, ist die Zählstatistik sowohl in den Absorptionsspektren als auch in der Asymmetrie sehr gut. Die Asymmetrie ist trotz der mit geringerer Punktdichte und geringerer Zählzeit als die an den  $Fe_n$ -Cluster aufgenommenen Spektren sehr glatt, liegt unterhalb der Nickel  $L_3$ -Kante bei Null und fällt etwa 15 eV oberhalb der Nickel  $L_2$ -Kante wieder auf Null ab.

Aus diesen XMCD-Differenzspektren werden wie in Abschnitt 3.2 dargestellt, magnetische Spin- und Bahnmomente gewonnen. Da in der Literatur teilweise auch die normierte Asymmetrie an der Nickel  $L_3$ -Kante als ein einfaches Maß für die Magnetisierung der Ni/Cu(100)-Schichten verwendet wird [96, 140], werden zum Vergleich mit Literaturwerten für die Ni/Cu(100)-Unterlagen der  $Fe_n$ -Cluster normierte Asymmetrien



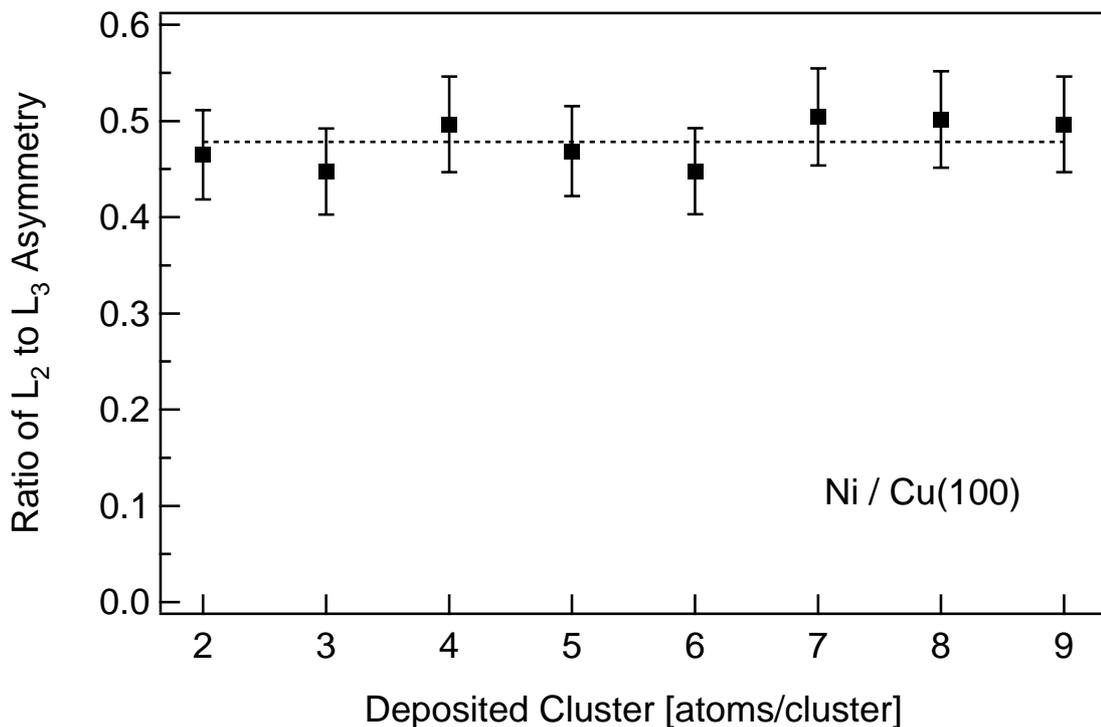
**Abbildung 6.8:** Normierte XMCD-Asymmetrien der Ni/Cu(100)-Unterlage an der  $L_3$ -Kante, gemessen im PEY (ausgefüllte Quadrate) und TEY (offene Quadrate). Die gepunktete Linie gibt den Literaturwert [140] an.

an der Nickel  $L_3$ -Kante gebildet. Dazu wird das über der  $L_3$ -Kante gebildete Integral des XMCD-Differenzspektrums der Ni/Cu(100)-Schichten auf das Integral über die  $L_3$ -Kante des gemittelten Summenspektrums normiert.

Die normierten XMCD-Asymmetrien der bei den einzelnen  $Fe_n$ -Clusterdepositionen verwendeten ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten sind in Abbildung 6.8 gezeigt. Mit ausgefüllten Quadraten ist die Messung des PEY und mit offenen Quadraten die Messung des TEY dargestellt. Der experimentelle Fehler wurde mit 10 % abgeschätzt. Zum Vergleich mit den experimentellen Daten ist ein Literaturwert von 15 % [140] für die normierte Asymmetrie als gepunktete Linie eingezeichnet. Mit Ausnahme der  $Fe_9$ -Präparation streuen die experimentellen Werte nur leicht um diesen Literaturwert. Gleichzeitig

Ni/Cu(100)-Schichtpräparation für Deposition von								
	Fe <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub>	Fe <sub>4</sub>	Fe <sub>5</sub>	Fe <sub>6</sub>	Fe <sub>7</sub>	Fe <sub>8</sub>	Fe <sub>9</sub>
$L_3$ -Asymmetrie PEY	15,2	14,1	17,3	17,4	16,6	15,9	15,2	10,7
$L_3$ -Asymmetrie TEY	14,5	13,1	17,1	17,5	16,6	16,1	15,9	10,8

**Tabelle 6.3:**  $L_3$ -Asymmetrien der für die verschiedenen Clusterpräparationen verwendeten Ni/Cu(100)-Schichten im PEY und TEY. Angaben in Prozent.

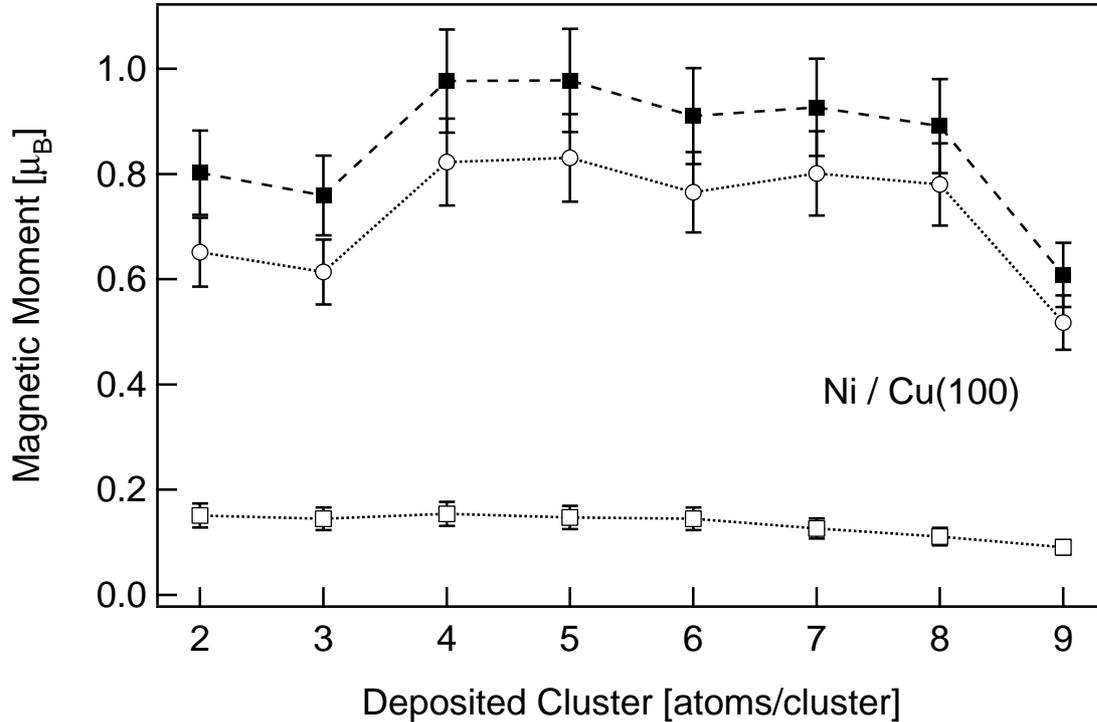


**Abbildung 6.9:** Verhältnis der  $L_2$ - zu  $L_3$ -Asymmetrien für die Ni/Cu(100)-Schichten der einzelnen Clusterpräparationen.

verdeutlicht bereits diese Darstellung, dass sich in der Magnetisierung der ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten von Präparation zu Präparation leichte Schwankungen ergeben. Diese Schwankungen in der Magnetisierung sind vermutlich, wie in Abschnitt 6.4 diskutiert wird, auf Unterschiede in den Schichtpräparationen zurückzuführen. Eventuelle Schwankungen im Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung sollten dagegen sehr viel kleiner sein als die in Abbildung 6.8 ersichtliche Variation. Die in Abbildung 6.8 gezeigten Asymmetrien sind in Tabelle 6.3 noch einmal aufgeführt.

Dass die an den ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten gemessene normierte  $L_3$ -Asymmetrie tatsächlich als ein Maß für deren Magnetisierung verwendet werden kann, wird aus Abbildung 6.9 ersichtlich. Hier ist das Verhältnis der normierten  $L_3$ - zu der normierten  $L_2$ -Asymmetrie für die einzelnen Präparationen dargestellt. Innerhalb eines experimentellen Fehlers von etwa 10 % liegt dieses Verhältnis bei einem Wert von 0,48, der in Abbildung 6.9 als gestrichelte Linie eingezeichnet ist. Wenn das Verhältnis der  $L_3$ - zur  $L_2$ -Asymmetrie konstant ist, kann in den in Abschnitt 3.2 erläuterten XMCD-Summenregeln die  $L_2$ - durch die  $L_3$ -Asymmetrie ausgedrückt und damit die  $L_3$ -Asymmetrie bis auf einen Normierungsfaktor als Maß für das magnetische Gesamtmoment verwendet werden.

Allerdings ist es ohne weiteres möglich, die magnetischen Spin- und Bahnmomente und damit auch die Gesamtmomente der Ni/Cu(100)-Schichten unter gewissen Annahmen



**Abbildung 6.10:** Magnetische Spin- (offene Kreise), Bahn- (offene Quadrate) und Gesamtmomente (ausgefüllte Quadrate) der Ni/Cu(100)-Unterlage senkrecht zur Oberfläche. Vgl. Tabelle 6.5.

aus den XMCD-Spektren zu bestimmen; die normierten  $L_3$ -Asymmetrien in Abbildung 6.8 und Tabelle 6.3 sind nur zum einfachen Vergleich mit Literaturwerten [96, 140] angegeben.

In Abbildung 6.10 und Tabelle 6.5 sind die magnetischen Spin-, Bahn- und Gesamtmomente der ultradünnen Nickelschichten, auf denen die untersuchten  $Fe_n$ -Cluster deponiert wurden, in Einheiten von  $\mu_B$  dargestellt. Diese Werte wurden über die Anwendung von Summenregeln aus den XMCD-Asymmetrien gewonnen, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben. Bei der Anwendung der XMCD-Summenregeln wurde der unvollständige Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung von etwa 90 % berücksichtigt. Für die Anzahl der d-Löcher, d.h. der freien Zustände in der Nickel 3d-Schale, wurde ein Wert von  $n_h=1,45$  [40, 45] angenommen. Der Erwartungswert des magnetischen Dipoloperators  $\langle T_z \rangle$  wurde bei der Anwendung der XMCD-Spinsummenregel vernachlässigt [44]. Der Fehler, der sich bei der experimentellen Bestimmung der magnetischen Momente ergibt, wird mit etwa 10–15 % abgeschätzt.

Bei den in Abbildung 6.10 und Tabelle 6.5 dargestellten magnetischen Momenten zeigt sich eine leichte Streuung, die schon aus den in Abbildung 6.8 dargestellten  $L_3$ -Asymmetrien zu erwarten war. Zwar stimmen die magnetischen Momente der Ni/Cu(100)-

Fläche [arb. units]	deponierter Cluster							
	Fe <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub>	Fe <sub>4</sub>	Fe <sub>5</sub>	Fe <sub>6</sub>	Fe <sub>7</sub>	Fe <sub>8</sub>	Fe <sub>9</sub>
A <sub>3</sub>	-2,09	-1,93	-2,36	-2,38	-2,31	-2,16	-2,05	-1,45
A <sub>2</sub>	0,80	0,73	1,09	1,14	1,05	1,12	1,13	0,70
A <sub>iso</sub>	38,1	37,8	37,8	37,9	38,2	37,8	37,8	37,8

**Tabelle 6.4:** Integrierte XMCD-Asymmetrien an der Nickel L<sub>3</sub>-Kante (A<sub>3</sub>), der Nickel L<sub>2</sub>-Kante (A<sub>2</sub>) und integriertes Summenspektrum (A<sub>iso</sub>) der Ni/Cu(100)-Schichten nach Normierung auf einen willkürlichen Kantensprung Eins. Vgl. Tabelle 6.2 in Abschnitt 6.2.

Unterlagen, auf denen die Fe<sub>4</sub>-, Fe<sub>5</sub>-, Fe<sub>6</sub>-, Fe<sub>7</sub>- und Fe<sub>8</sub>-Cluster deponiert wurden, innerhalb der Fehlerbalken überein, die magnetischen Momente der Ni/Cu(100)-Schichten, auf denen die Fe<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub> und Fe<sub>9</sub>-Cluster deponiert wurden, weichen allerdings nach unten ab.

Diese Schwankungen in der Magnetisierung der Ni/Cu(100)-Unterlage sind, wie bereits angemerkt, vermutlich auf unterschiedliche Ni/Cu(100)-Schichtdicken der einzelnen Präparationen zurückzuführen. Der eventuelle Einfluss dieser schwankenden Magnetisierung der Ni/Cu(100)-Schichten auf die gemessenen magnetischen Spin- und Bahnmomente der Fe<sub>n</sub>-Cluster wird in Abschnitt 7.4 diskutiert. Auf die in Abschnitt 7.2 vorgenommene Bestimmung der Verhältnisse von Bahn- zu Spinmomenten der Fe<sub>n</sub>-Cluster sollten diese Schwankungen in der Ni/Cu(100)-Magnetisierung jedoch keinen Einfluss haben, da sie bei der Division von m<sub>L</sub> durch m<sub>S</sub> herausfallen.

Als Mittelwerte der magnetischen Momente der Ni/Cu(100)-Schichten ergeben sich aus den XMCD-Spektren  $0,72 \pm 0,11 \mu_B$  für das Spinmoment,  $0,13 \pm 0,02 \mu_B$  für das Bahnmoment und  $0,86 \pm 0,13 \mu_B$  für das Gesamtmoment. Die Übereinstimmung die-

deponierter Cluster	Ni/Cu(100)			
	m <sub>S</sub> [ $\mu_B$ ]	m <sub>L</sub> [ $\mu_B$ ]	m <sub>gesamt</sub> [ $\mu_B$ ]	m <sub>L</sub> / m <sub>S</sub>
Fe <sub>2</sub>	0,65	0,15	0,80	0,23
Fe <sub>3</sub>	0,61	0,15	0,76	0,24
Fe <sub>4</sub>	0,82	0,15	0,98	0,19
Fe <sub>5</sub>	0,83	0,15	0,98	0,18
Fe <sub>6</sub>	0,77	0,14	0,91	0,19
Fe <sub>7</sub>	0,80	0,13	0,93	0,16
Fe <sub>8</sub>	0,78	0,11	0,89	0,14
Fe <sub>9</sub>	0,52	0,09	0,61	0,17
Mittelwert	$0,72 \pm 0,11$	$0,13 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,03$	$0,86 \pm 0,13$

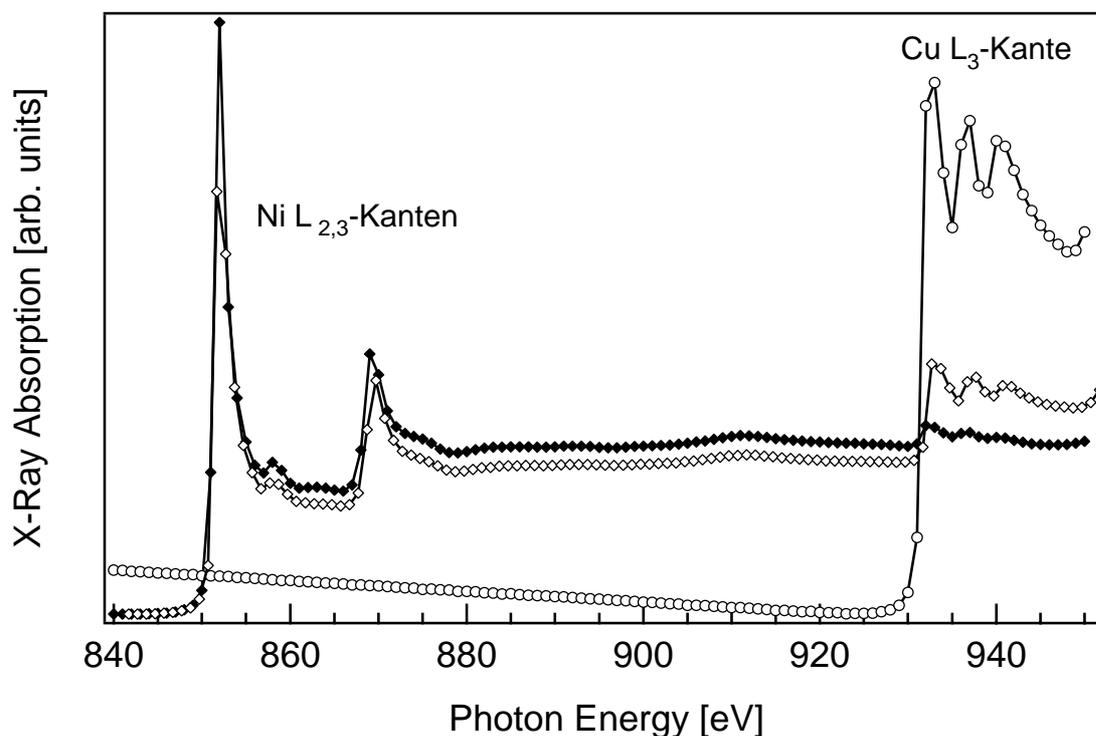
**Tabelle 6.5:** Magnetische Spin-, Bahn- und Gesamtmomente der Ni/Cu(100)-Schichten. Der Fehler wird mit etwa 10–15% abgeschätzt.

ser Werte mit Literaturwerten [97, 98, 162], die für  $m_S$  von 0,6–0,9  $\mu_B$  und für  $m_L$  von 0,05–0,09  $\mu_B$  reichen, ist gut. Das Verhältnis von Bahn- zu Spinnmoment ergibt sich zu 0,19 und stimmt ebenfalls gut mit Literaturwerten überein, die bei 0,18–0,22 liegen [97].

## 6.4 Schichtdickenbestimmung

Da die Experimentierkammer nicht über einen Schwingquarz verfügt, mit dem die Aufdampfrate des Verdampfers hätte kalibriert bestimmt werden können, werden zur Kontrolle der Ni/Cu(100)-Schichtdicke Absorptionsspektren über den Bereich der  $L_{2,3}$ -Kanten von Nickel und Kupfer aufgenommen. Aus dem Verhältnis der Kontinuumsstufen bzw. der  $L_3$ -Absorptionslinien von Nickel und Kupfer lässt sich aus dem PEY-Spektrum unter gewissen Voraussetzungen die Schichtdicke abschätzen [163].

In Abbildung 6.11 ist das TEY-Röntgenabsorptionssignal des sauberen Cu(100)-Einkristalls mit denen zweier darauf gewachsenen ultradünnen Ni/Cu(100)-Schicht für Photonenenergien von 840–950 eV verglichen. Dieser Bereich schließt die  $L_{2,3}$ -Kanten



**Abbildung 6.11:** XAS-Signal des sauberen Cu(100)-Kristalls (offene Kreise) und zweier ultradünner Ni/Cu(100)-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke (ausgefüllte und offene Rauten) an den Nickel- und Kupfer- $L_{2,3}$ -Kanten.

von Nickel und die  $L_3$ -Kante von Kupfer ein. Um die Darstellung zu vereinfachen, sind alle Spektren dabei willkürlich auf annähernd gleiche Höhe skaliert.

Das in Abbildung 6.11 mit offenen Kreisen gezeigte TEY-Spektrum des wie in Abschnitt 4.1 beschrieben gereinigten Cu(100)-Kristalls zeigt lediglich die Kupfer  $L_3$ -Kante oberhalb von etwa 930 eV. Im PEY-Spektrum ist bei entsprechender Vergrößerung des Bereiches zwischen 850–880 eV eine leichte Nickelverunreinigung des Cu(100)-Kristalls zu erkennen, die sich aber weder in TPD-Spektren oder LEED-Bildern bemerkbar macht, noch störend auf die Magnetisierung der Ni/Cu(100)-Schichten wirkt.

In den mit offenen bzw. ausgefüllten Rauten dargestellten TEY-Spektren zweier auf dem Kupferkristall präparierten Ni/Cu(100)-Schichten sind sowohl die Nickel  $L_{2,3}$ -Kanten im Bereich von 850–880 eV, als auch die Kupfer  $L_3$ -Kante oberhalb von 930 eV zu erkennen. In dem mit ausgefüllten Rauten dargestellten Spektrum einer dickeren Schicht ist die Absorption an den Nickel  $L_{2,3}$ -Kanten stärker ausgeprägt als in dem mit offenen Rauten gezeigten Spektrum einer dünneren Schicht. In beide Fällen ist die Absorption der ultradünnen Nickelschicht, die den Cu(100)-Kristall bedeckt, jedoch deutlich stärker ausgeprägt als die des Substratkristalls.

Wie in Abbildung 6.11 zu erkennen ist, erschweren EXAFS-Strukturen oberhalb der Nickel  $L_2$ -Kante die genaue Bestimmung der Kontinuumsstufe. Aus diesem Grund werden nicht die Kantensprünge, sondern die Höhen der Nickel und Kupfer  $L_3$ -Absorptionslinien verwendet, um die Dicken der Ni/Cu(100)-Schichten abschätzen zu können. Die Höhe der Nickel  $L_3$ -Absorptionslinie wurde über die Differenz der Intensitäten  $I$  des Absorptionsspektrums bei 852 eV und 840 eV bestimmt; für die Kupfer  $L_3$ -Kante wurde die Intensitätsdifferenz bei 932 eV und 930 eV gewählt. Für das Verhältnis  $R$  der Intensitäten  $I_{\text{Ni}}$  zu  $I_{\text{Cu}}$  gilt also:

$$R = \frac{I_{\text{Ni}}}{I_{\text{Cu}}} = \frac{I(852 \text{ eV}) - I(840 \text{ eV})}{I(932 \text{ eV}) - I(930 \text{ eV})} \quad (6.1)$$

Mit der Gitterkonstanten des Nickel fcc-Volumenkristalls von 3,52 Å [142] beträgt der Lagenabstand der Ni/Cu(100)-Schichten etwa 1,76 Å. Die tetragonale Verzerrung, die zu einem geringeren Lagenabstand führt, wird hier außer acht gelassen. Die Dicke der Ni/Cu(100)-Schicht beträgt im gewünschten Schichtdickenbereich von 20–30 Lagen Nickel also etwa 35–50 Å. Die mittleren freien Weglängen der LMM-Augerelektronen von Nickel und Kupfer mit kinetischen Energien von 660–770 eV bzw. 720–840 eV [12] liegen bei etwa 12 Å [164]. Unter der Annahme, dass die mittlere freie Weglänge der anregenden Strahlung sehr viel größer ist als die Dicke der Ni/Cu(100)-Schicht, die Augerelektronen keine elastischen Stöße erfahren und dass die mittleren freien Weglängen der Augerelektronen von Nickel und Kupfer gleichgesetzt werden können, gilt für die Absorption in Nickel bzw. Kupfer in Abhängigkeit von der Ni/Cu(100)-Schichtdicke  $d$ , der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  der Augerelektronen, dem Beobachtungswinkel  $\theta$  relativ zur Oberflächennormalen und Gewichtungsfaktoren  $S_{\text{Ni}}$  bzw.  $S_{\text{Cu}}$  für die Ab-

sorption der ultradünnen Nickelschicht [163]

$$I_{\text{Ni}} = S_{\text{Ni}} \cdot \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda \cos \theta}\right) \right\} \quad (6.2)$$

bzw. des Kupfersubstrats

$$I_{\text{Cu}} = S_{\text{Cu}} \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda \cos \theta}\right) \quad (6.3)$$

und damit für das Verhältnis der Intensitäten

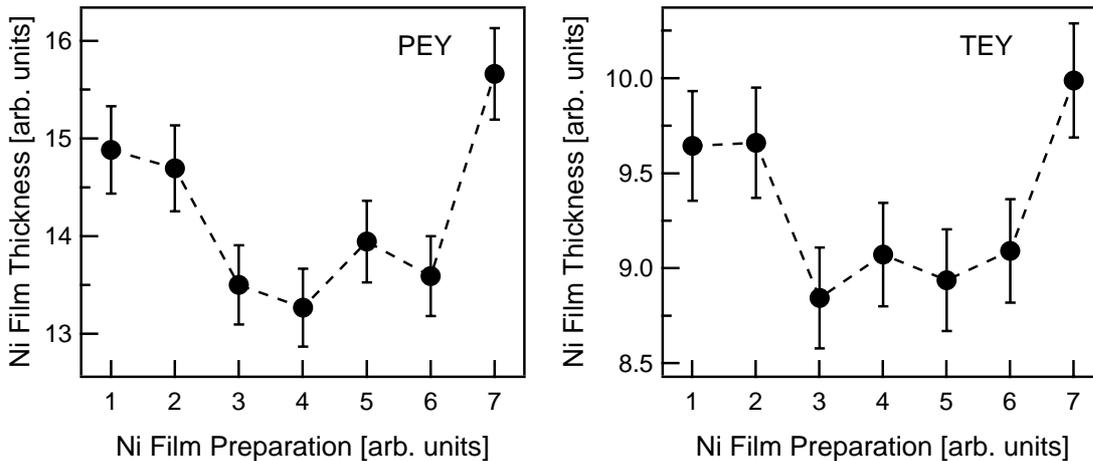
$$\frac{I_{\text{Ni}}/S_{\text{Ni}}}{I_{\text{Cu}}/S_{\text{Cu}}} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right)}{\exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right)} \quad (6.4)$$

Die Ni/Cu(100)-Schichtdicke  $d$  lässt sich also in Abhängigkeit von  $R$  angeben [163]:

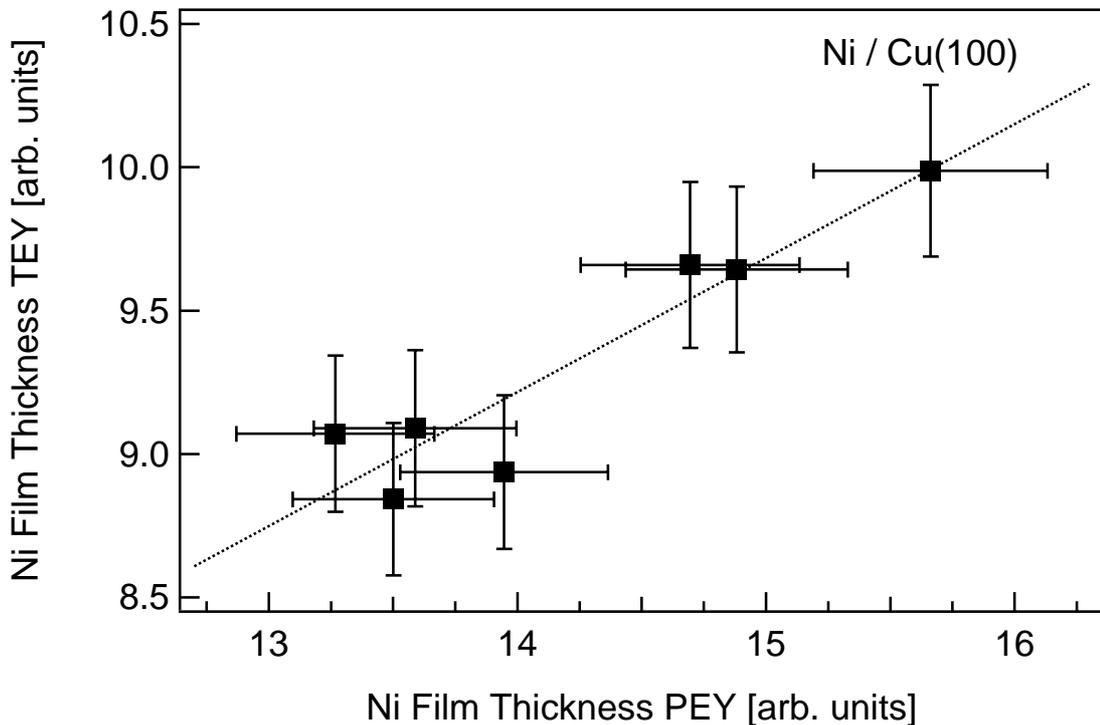
$$d = \lambda \cos \theta \ln\left(\frac{S_{\text{Cu}}}{S_{\text{Ni}}} R + 1\right) \quad (6.5)$$

Als Gewichtungsfaktoren  $S_{\text{Ni}}$  und  $S_{\text{Cu}}$  können die Absorptionswirkungsquerschnitte der  $L_3$ -Absorptionskanten von Nickel bzw. Kupfer mit etwa 5 Mb bzw. 1 Mb [48] verwendet werden.

Die Anwendung dieser Schichtdickenbestimmung ist auf Intensitätsverhältnisse der Absorptionslinien von etwa 1–20 und Beobachtungswinkel  $\leq 60^\circ$  beschränkt [163], weil



**Abbildung 6.12:** Vergleich der aus der PEY-Messung (links) und der TEY-Messung (rechts) ermittelten Dicken der Ni/Cu(100)-Schicht. Die Messungen ergeben zwar unterschiedliche Absolutwerte, aber qualitativ gleiche Ergebnisse.



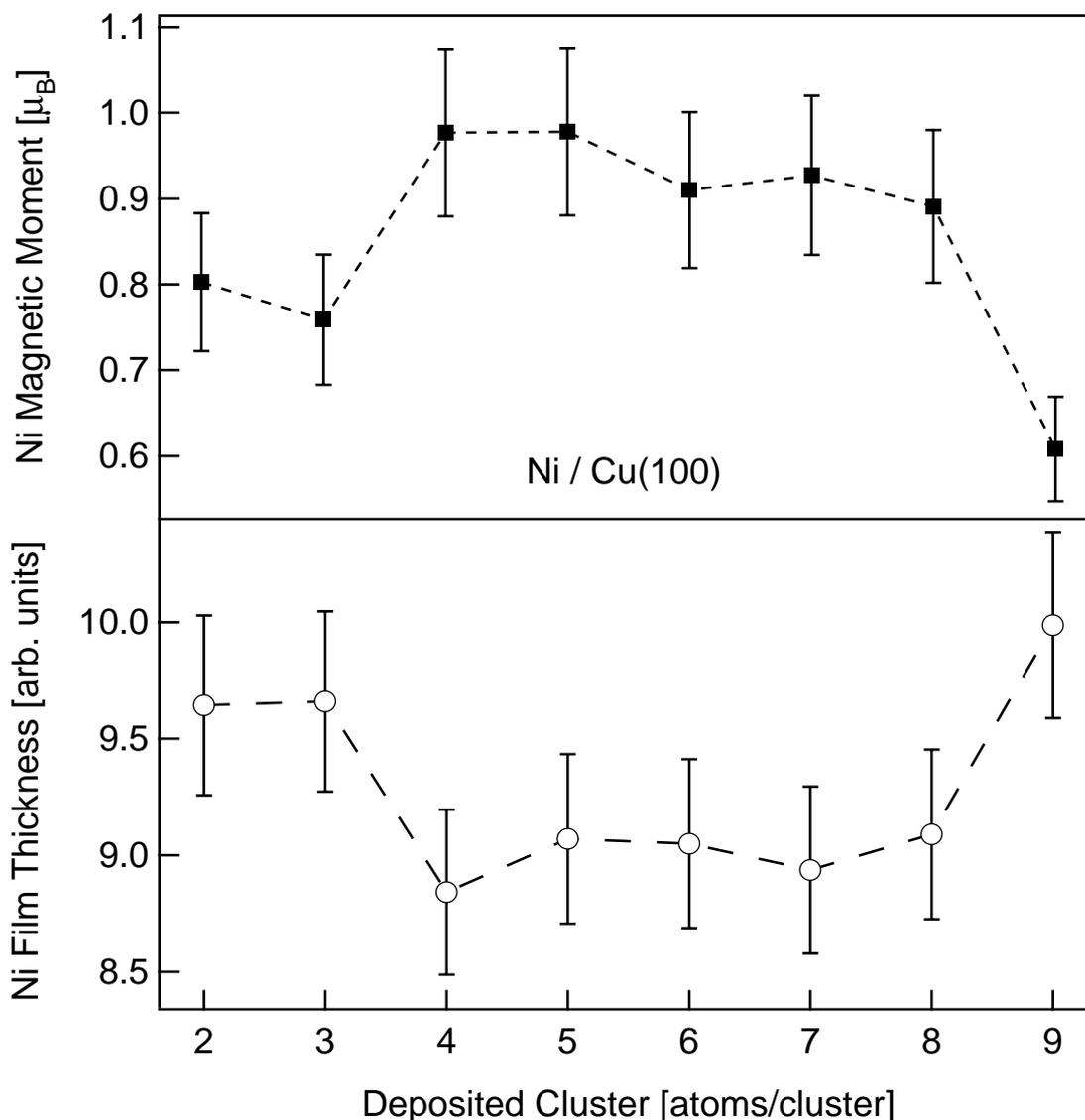
**Abbildung 6.13:** Vergleich der über TEY- und PEY-Messungen bestimmten Ni/Cu(100)-Schichtdicke. Die gestrichelte Linie stellt eine lineare Anpassung an die experimentellen Daten dar. Da die TEY-Messung volumensensitiv und die PEY-Messung oberflächensensitiv ist, erscheint die Ni/Cu(100)-Schichtdicke im TEY-Signal dünner als im PEY-Signal.

bei größeren Winkeln der Anteil der elastisch gestreuten Augerelektronen im Spektrum zu einer deutlichen Unsicherheit in der Bestimmung der Schichtdicke führt. In den PEY-Spektren ist die  $L_3$ -Linie des Cu(100)-Substrats teilweise so stark unterdrückt dass sich ein Intensitätsverhältnis von von mehr als 20 ergibt.

Der PEY-Detektor, der in der Experimentierkammer unter einem Winkel von  $90^\circ$  zur Probennormalen montiert ist, weist Elektronen nach, die aus einem Winkelbereich von etwa  $60\text{--}90^\circ$  emittiert werden. Durch diese Winkelintegration ergeben sich bei der Auswertung der PEY-Spektren weitere Ungenauigkeiten in der Angabe der Schichtdicke.

Zwar gelten die oben angestellten Betrachtungen lediglich für den PEY und nicht für den TEY; da in den PEY-Spektren aber die Kupfer  $L_3$ -Linie stärker unterdrückt ist als in den TEY-Spektren, können in diesen die Intensitätsverhältnisse einfacher und genauer bestimmt werden als im PEY. Dass auch der TEY als ein verlässliches Maß für die Schichtdicke verwendet werden kann, soll im Folgenden gezeigt werden.

In Abbildung 6.12 ist links die über eine PEY-Messung und rechts die über eine TEY-Messung bestimmte Schichtdicke gezeigt. Da die TEY-Messung volumensensitiv ist,



**Abbildung 6.14:** Vergleich von Dicke und Magnetisierung der Ni/Cu(100)-Schichten für die einzelnen Clusterpräparationen. Oben: Magnetisierung, unten: Schichtdicke. Vgl. Abbildung 6.10.

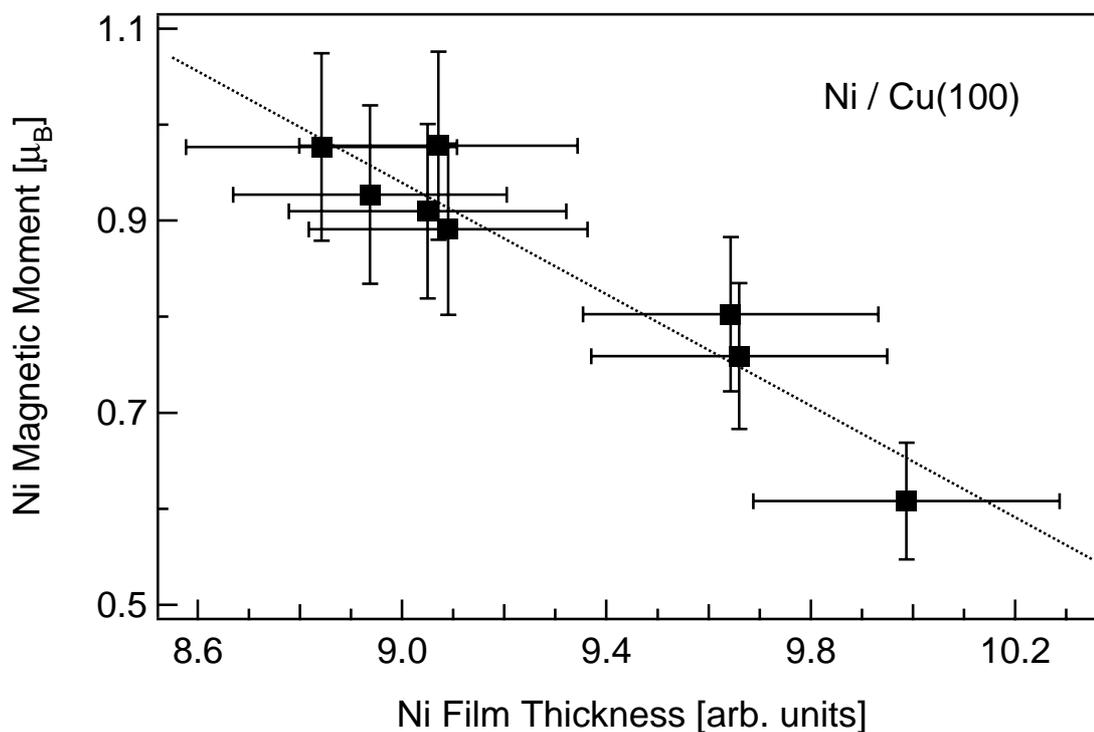
erscheinen die Ni/Cu(100)-Schichten hier dünner als im oberflächensensitiven PEY. Es ist aber zu erkennen, dass die aus PEY und TEY bestimmten Schichtdicken der verschiedenen Schichtpräparationen korreliert sind.

Dies wird in Abbildung 6.13 noch deutlicher. Hier ist die in TEY-Messung bestimmte gegen die in PEY-Messung ermittelte Dicke der Ni/Cu(100)-Schicht aufgetragen. Es ist ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen zu erkennen, der in Abbildung 6.13 als gestrichelte Gerade eingezeichnet ist.

Prinzipiell ließe sich über diesen Zusammenhang eine Eichung der im TEY bestimmten

Schichtdicken vornehmen; allerdings scheint auch die PEY-Messung aufgrund der oben angesprochenen Unsicherheiten nicht die tatsächliche Dicke der Ni/Cu(100)-Schicht wiederzugeben. Die Dicke der Ni/Cu(100)-Schichten wird sowohl im TEY als auch im PEY daher immer in willkürlichen Einheiten angegeben. Auf diese Weise lassen sich zwar keine absoluten Werte angeben, ein Vergleich der Schichtdicken der einzelnen Ni/Cu(100)-Präparationen ist dennoch möglich. Damit kann auch untersucht werden, ob die Ni/Cu(100)-Unterlagen der deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster in gleichbleibender Weise aufgedampft wurden.

Die über eine Messung des TEY ermittelten Schichtdicken der Ni/Cu(100)-Unterlagen der einzelnen Clusterpräparationen sind in Abbildung 6.14 (unten) mit offenen Kreisen aufgetragen. Zu erkennen ist, dass die Ni/Cu(100)-Schichtdicke der verschiedenen Präparationen nicht konstant ist. Während die Unterlagen, auf denen die  $\text{Fe}_4$ -,  $\text{Fe}_5$ -,  $\text{Fe}_6$ -,  $\text{Fe}_7$ - und  $\text{Fe}_8$ -Cluster deponiert wurden, in etwa die gleiche Schichtdicke aufweisen, sind die für die Deposition der  $\text{Fe}_2$ -,  $\text{Fe}_3$ - und  $\text{Fe}_9$ -Cluster präparierten Ni/Cu(100)-Schichten dicker ausgefallen. Die Ursache hierfür könnte darin liegen, dass der Nickelverdampfer mit einem Transformatornetzteil betrieben wird, das nicht über eine Spannungsstabilisierung verfügt. Zwar wurde die über dem Nickelblech abfallende Spannung



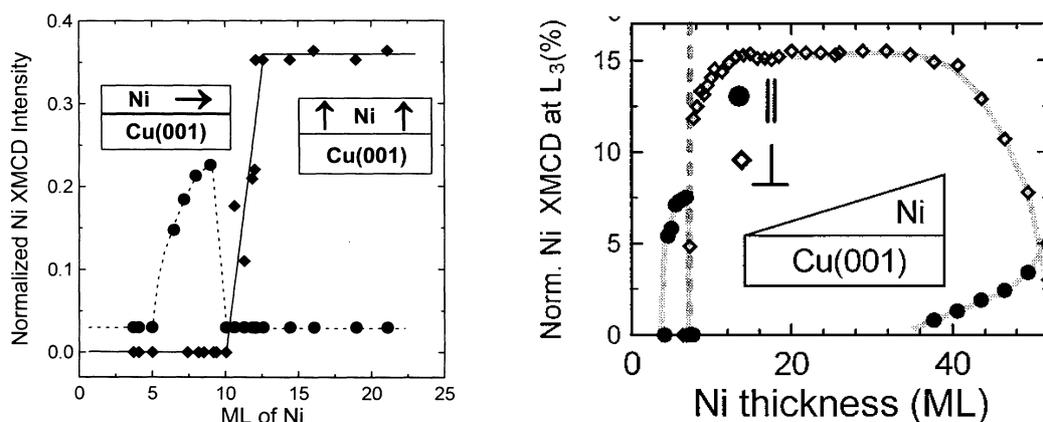
**Abbildung 6.15:** Magnetisches Moment der Ni/Cu(100)-Schicht für die einzelnen Clusterpräparationen aufgetragen gegen die Ni/Cu(100)-Schichtdicke. Punkte: Daten, Gerade: lineare Anpassung. Vgl. Abbildung 6.14.

von etwa 600 mV mit einer Vierpunktmessung überwacht, im Betrieb des Verdampfers traten aber Schwankungen in der Spannung auf, die manuell korrigiert werden mussten. Diese Unregelmäßigkeiten in der Leistung, mit der der Verdampfer betrieben wurde, können zu Unterschieden in der Aufdampfrate geführt haben.

Zusätzlich zu den Ni/Cu(100)-Schichtdicken der einzelnen Clusterpräparationen sind in Abbildung 6.14 (oben) mit ausgefüllten Quadraten die magnetischen Gesamtmomente der Ni/Cu(100)-Schichten aufgetragen. Hier ist eine Abhängigkeit des magnetischen Momentes mit der Schichtdicke zu erkennen: Der Verlauf der remanenten Magnetisierung scheint ein Spiegelbild der Schichtdicke zu sein.

Noch deutlicher zeigt sich die Änderung des magnetischen Moments mit der Schichtdicke in Abbildung 6.15. Hier ist das magnetische Moment der Ni/Cu(100)-Schicht gegen die Schichtdicke aufgetragen. Im Rahmen des experimentellen Fehlers ergibt sich ein linearer Zusammenhang, wie schon aus Abbildung 6.14 zu vermuten war; mit zunehmender Dicke der ultradünnen Ni/Cu(100)-Schicht nimmt das magnetische Moment der Schicht ab. Eine lineare Anpassung an die Daten ist in Abbildung 6.15 als Gerade eingezeichnet.

Ein Vergleich der in Abbildung 6.15 gezeigten Daten mit dem in Abbildung 6.16 dargestellten Verlauf der Magnetisierung ultradünner Ni/Cu(100)-Schichten [96, 140] mit der Schichtdicke legt nahe, dass der gewünschte Schichtdickenbereich von etwa 20–30 Lagen, in dem die remanente Magnetisierung unabhängig von der Schichtdicke ist, bei der Ni/Cu(100)-Präparation nicht immer erreicht werden konnte, sondern teilweise dickere Schichten aufgedampft worden sein könnten. Mit steigender Schichtdicke nimmt der



**Abbildung 6.16:** Schichtdickenabhängigkeit der Magnetisierung ultradünner Ni/Cu(100)-Schichten [96, 140]. In einem Schichtdickenbereich von etwa 15–30 Lagen liegt die Vorzugsachse der Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche, die Magnetisierung ist über diesen Bereich konstant. Die im linken Teilbild aufgetragenen Asymmetrien sind gegenüber den rechts aufgetragenen mit einem Faktor 2 multipliziert.

Anteil der Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche ab und der Anteil der Magnetisierung in der Schichtebene zu. Dies könnte erklären, warum die in Abbildung 6.15 dargestellte remanente Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche mit zunehmender Schichtdicke abnimmt.

Darüber hinaus hängen die magnetischen Momente ultradünner Schichten auch von deren Güte und Oberflächenrauigkeit ab [98]; auch dies könnte eine Erklärung für Unterschiede in den magnetischen Momenten der einzelnen Schichten sein.

Allerdings sollte nach der in [140] zur Charakterisierung der Magnetisierung verwendeten  $L_3$ -Asymmetrie, die in Abbildung 6.8 dargestellt ist und die bei den Unterlagen der  $Fe_n$ -Cluster etwa 15 % beträgt, die Dicke der Ni/Cu(100)-Schichten, die als Unterlagen der deponierten Cluster dienen, im Bereich von etwa 15–30 Lagen Nickel liegen.

Auch wenn die Unterschiede in der remanenten Magnetisierung der als Unterlage für die  $Fe_n$ -Cluster präparierten Ni/Cu(100)-Schichten nicht eindeutig erklärt werden können, liegen deren Schwankungen, wie in Abbildung 6.10 in Abschnitt 6.3 zu erkennen ist, nur für die  $Fe_2$ -,  $Fe_3$ - und  $Fe_9$ -Präparation deutlich außerhalb des experimentellen Fehlers von 10 %; die Momente aller anderen Ni/Cu(100)-Schichten stimmen im Rahmen der Fehlerbalken überein.



# Kapitel 7

## Experimentelle Ergebnisse

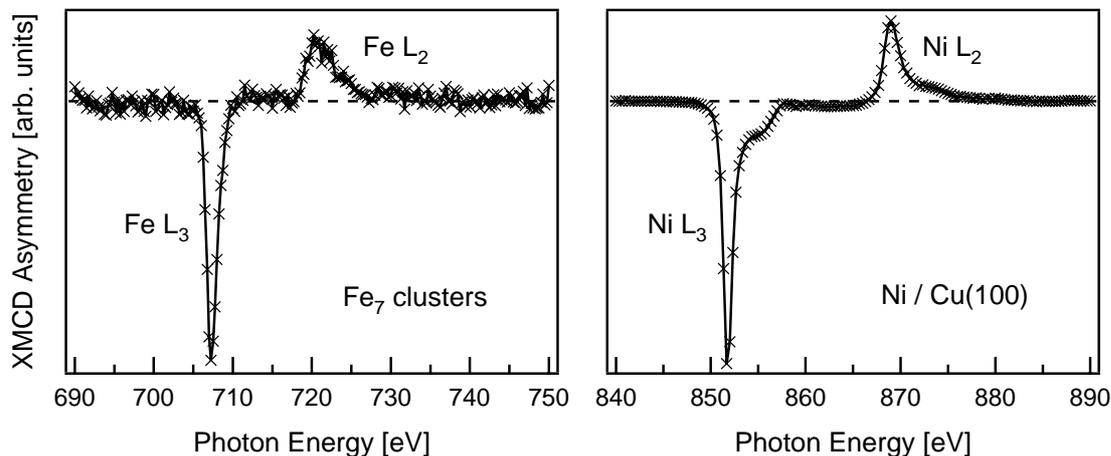
Aus der polarisationsabhängig gemessenen Innerschalenabsorption kleiner magnetisierter  $\text{Fe}_n$ -Cluster auf Ni/Cu(100) wurden die Kopplung der Cluster an das Ni/Cu(100)-Substrat, die Verhältnisse von Bahn- zu Spinmoment der  $\text{Fe}_n$ -Cluster sowie ihre magnetischen Spin- und Bahnmomente pro 3d-Lochzustand bestimmt. Soweit dies möglich ist, werden die experimentellen Ergebnisse mit Vorhersagen der Theorie und Ergebnissen an ähnlichen Systemen verglichen. Auch wird für die  $\text{Fe}_n$ -Cluster eine Abschätzung der magnetischen Momente pro Atom gegeben.

### 7.1 Kopplung der Eisencluster an das Ni/Cu(100)-Substrat

Alle betrachteten  $\text{Fe}_n$ -Cluster koppeln ferromagnetisch an die Ni/Cu(100)-Unterlage. Dies ist daran zu erkennen, dass das Vorzeichen der in Abbildung 7.1 links repräsentativ für alle weiteren  $\text{Fe}_n$ -Cluster gezeigten XMCD-Asymmetrie der  $\text{Fe}_7$ -Cluster dem Vorzeichen der rechts dargestellten XMCD-Asymmetrie der ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten entspricht, an der  $L_3$ -Kante also ein negatives und an der  $L_2$ -Kante ein positives Vorzeichen besitzt.

Bei senkrechtem Einfall der Photonen auf die Clusterprobe misst der XMCD die Projektion der Magnetisierung auf die Oberflächennormale. Bei gleichem Vorzeichen der XMCD-Asymmetrie der  $\text{Fe}_n$ -Cluster und der Ni/Cu(100)-Unterlage ist die relative Orientierung dieser Projektion zur Helizität der anregenden Photonen für die  $\text{Fe}_n$ -Cluster und die Ni/Cu(100)-Unterlage identisch. Bei antiferromagnetischer Kopplung der  $\text{Fe}_n$ -Cluster an das Ni/Cu(100)-Substrat wäre die XMCD-Asymmetrie der  $\text{Fe}_n$ -Cluster an der Eisen  $L_3$ -Kante positiv und an der  $L_2$ -Kante negativ.

Um die Orientierung des magnetischen Moments der  $\text{Fe}_n$ -Cluster zur Probenoberfläche eindeutig zu bestimmen, wären zwei weitere XMCD-Messungen mit streifendem Einfall der Photonen erforderlich.

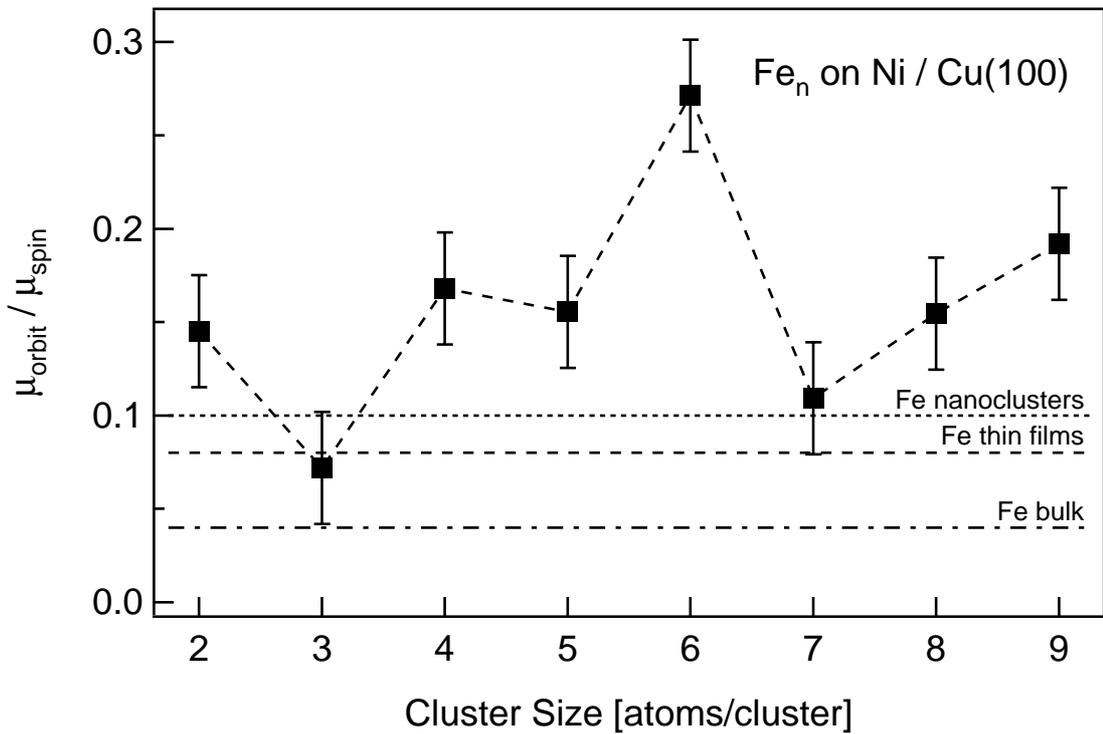


**Abbildung 7.1:** XMCD-Asymmetrien an den  $L_{2,3}$ -Kanten deponierter  $Fe_7$ -Cluster (links) und der ultradünnen Ni/Cu(100)-Schicht im Vergleich. Die Cluster koppeln ferromagnetisch an die Ni/Cu(100)-Unterlage. Die Spektren sind willkürlich skaliert. Vgl. Abbildungen 6.4 und 6.7.

Eine ferromagnetische Kopplung der  $Fe_n$ -Cluster an das Ni/Cu(100)-Substrat stimmt mit Ergebnissen für ultradünne Eiseinschichten überein. Die magnetische Vorzugsrichtung ultradünner Eiseinschichten auf Ni(100) wird für eine Schichtdicke von weniger als 3 ML von der magnetischen Vorzugsrichtung der Ni(100)-Unterlage bestimmt [165, 166]. Die Magnetisierungsrichtung der Eiseinschichten kann je nach Ausrichtung des Substrats sowohl senkrecht zur Oberfläche [166] als auch parallel dazu [165] liegen. Die Kopplung an das Substrat ist in beiden Fällen, ebenso wie bei den  $Fe_n$ -Clustern auf der Ni/Cu(100)-Unterlage, ferromagnetisch. Eine ferromagnetische Kopplung mit einem Spinmoment von etwa  $3 \mu_B$  pro Eisenatom ist auch nach theoretischen Vorhersagen für Eisenatome auf der Ni(100)-Oberfläche [167] zu erwarten.

## 7.2 Verhältnisse von Bahn- zu Spinmomenten

In Abbildung 7.2 ist das nach Gleichung (3.16) in Abschnitt 3.2 bestimmte Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment  $m_L / m_S$  der  $Fe_n$ -Cluster auf der Ni/Cu(100)-Unterlage gegen die Clustergröße aufgetragen. Das Verhältnis von  $m_L / m_S$  kann, wie in Abschnitt 3.2 diskutiert, aus den gemessenen Röntgenabsorptionsspektren genauer bestimmt werden als das separate Bahn- und Spinmoment, da eine Kenntnis der Anzahl der 3d-Löcher nicht notwendig ist. Ebenso entfällt eine Normierung auf den unvollständigen Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung und auf eventuelle Schwankungen in der Magnetisierung der  $Fe_n$ -Cluster. Alle diese Größen erscheinen nach Gleichungen (3.13) und (3.14) sowohl in der Spin- als auch in der Bahnsummenregel und kürzen sich somit bei der Bildung des Verhältnisses heraus.



**Abbildung 7.2:** Verhältnisse von Bahn- zu Spinmomenten der deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster im Vergleich zum Eisen-Festkörper (strichpunktiierte Linie) [40], ultradünnen Eisen-Filmen (gestrichelte Linie) [124] und Eisen-Nanoclustern (punktiierte Linie) [76].

Die Verhältnisse von Bahn- zu Spinmoment sind in Tabelle 7.1 aufgeführt; sie variieren in Abhängigkeit von der Clustergröße und liegen zwischen  $m_L / m_S = 0,07$  für  $\text{Fe}_3$  und  $m_L / m_S = 0,27$  für  $\text{Fe}_6$ . Im Vergleich mit den in Abschnitt 2.3 diskutierten Eisen-Nanoclusterschichten [76] einer mittleren Clustergröße von etwa 400 Atomen pro Cluster (strichpunktiierte Linie in Abbildung 7.2) mit  $m_L / m_S = 0,1$ , ultradünnen Eisen-schichten (gestrichelte Linie) mit  $m_L / m_S = 0,04\text{--}0,08$  [124] und dem Eisenfestkörper (punktiierte Linie) mit  $m_L / m_S = 0,04$  [40] ist das Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten kleiner deponierter  $\text{Fe}_n$ -Cluster mit Ausnahme des Trimers deutlich erhöht. Damit folgen die deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster der erwarteten Zunahme des Verhältnisses von  $m_L / m_S$  mit abnehmender Dimensionalität eines Systems.

Gleichzeitig ist in Abbildung 7.2 zu erkennen, dass sich das Verhältnis von  $m_L$  zu  $m_S$  für die verschiedenen  $\text{Fe}_n$ -Cluster deutlich unterscheidet. Der geringste Wert ergibt sich mit

	$\text{Fe}_2$	$\text{Fe}_3$	$\text{Fe}_4$	$\text{Fe}_5$	$\text{Fe}_6$	$\text{Fe}_7$	$\text{Fe}_8$	$\text{Fe}_9$
$m_L / m_S$	0,15	0,07	0,17	0,16	0,27	0,11	0,15	0,19

**Tabelle 7.1:** Verhältnisse von Bahn- zu Spinmomenten der deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster. Der experimentelle Fehler beträgt etwa 10%.

$m_L / m_S = 0,07$  für  $Fe_3$ , der höchste mit  $m_L / m_S = 0,27$  für  $Fe_6$ . Diese starke Variation spiegelt die Abhängigkeit elektronischer und magnetischer Eigenschaften der Cluster von ihrer Größe, ihrer geometrischen Struktur und der Koordination der Clusteratome auch nach der Deposition auf Ni/Cu(100) wider.

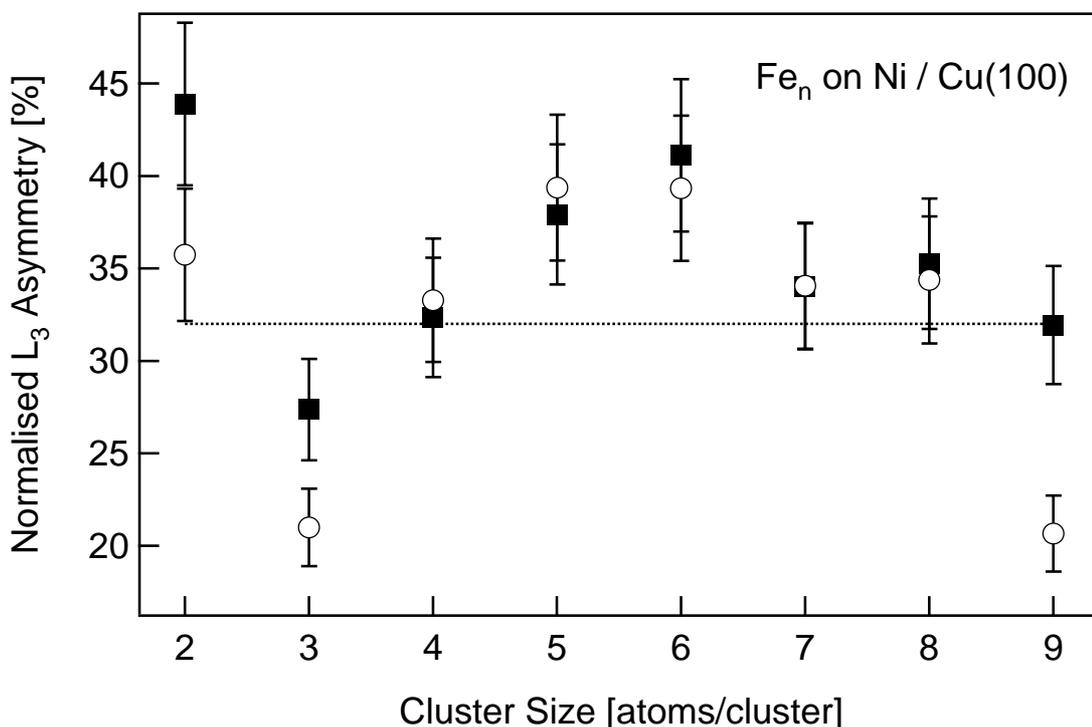
Die Ursache hierfür kann entweder in einer Variation des Bahnmoments oder in einer Änderung des Spinnoments beziehungsweise in einem unterschiedlich stark ausgeprägten Anteil des magnetischen Dipoloperators  $\langle T_z \rangle$  zum magnetischen Spinnmoment  $m_S$  liegen.  $Fe_3$  und  $Fe_6$  scheinen in Hinblick auf ihre magnetischen Eigenschaften eine vom Verhalten der übrigen Cluster deutlich abweichende Stellung einzunehmen. Aufschluss kann hier eine getrennte Bestimmung der magnetischen Spin- und Bahnmomente der  $Fe_n$ -Cluster geben, wie sie in Abschnitt 7.4 vorgenommen wird.

### 7.3 Normierte Asymmetrien

Wie in Abschnitt 3.3 angemerkt, werden in der Literatur teilweise die normierten XMCD-Asymmetrien als Maß für das magnetische Moment eines Systems verwendet. Eine solche normierte  $L_3$ -Asymmetrie der deponierten  $Fe_n$ -Cluster ist in Abbildung 7.3 gezeigt. Die ausgefüllten Quadrate stellen dabei die  $L_3$ -Asymmetrien nach Normierung auf das über die  $L_3$ -Kante gebildete Integral des Summensignals dar; die offenen Kreise sind darüber hinaus noch auf die normierte  $L_3$ -Asymmetrie der jeweiligen Ni/Cu(100)-Unterlage bezogen. Eine Normierung der  $L_3$ -Asymmetrie auf das magnetische Moment der Ni/Cu(100)-Unterlagen liefert das gleiche Ergebnis wie die Normierung auf die Nickelasymmetrie. Auf diese Normierung wird bei der Diskussion der magnetischen Momente der  $Fe_n$ -Cluster in Abschnitt 7.4 genauer eingegangen. Die XMCD-Asymmetrien der Cluster können mit dem in Abbildung 7.3 als gestrichelte Linie eingetragenen Wert für 1–4 ML Eisenatome auf Ni(100) [166] verglichen werden; die Asymmetrien der  $Fe_n$ -Cluster streuen stark um diesen Wert.

Im Vergleich mit den in Abbildung 7.4 und 7.7 dargestellten magnetischen Momenten der  $Fe_n$ -Cluster zeigt sich, dass anders als bei den ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten, für die diese normierte  $L_3$ -Asymmetrie bis auf einen Faktor ein gutes Maß für das magnetische Gesamtmoment darstellt, die normierte  $L_3$ -Asymmetrie der kleinen  $Fe_n$ -Cluster nicht den magnetischen Momenten folgt. Die Ursache hierfür dürfte sein, dass für die Ni/Cu(100)-Unterlage bei einer gleichbleibenden Schichtpräparation keine großen Schwankungen im Verhältnis von Bahn- zu Spinnmoment und damit auch keine Schwankungen im Verhältnis der Integrale der Asymmetrie über die  $L_3$ - und die  $L_2$ -Kante zu erwarten sind. Damit kann die normierte Asymmetrie für die Ni/Cu(100)-Schichten als ein Maß für die Magnetisierung der Schichten dienen, wie es in der Literatur teilweise verwendet wird [96, 97, 139, 140, 166].

Für die deponierten  $Fe_n$ -Cluster ist dies nicht der Fall; hier ändert sich das Verhältnis



**Abbildung 7.3:** Normierte XMCD-Asymmetrien an der  $L_3$ -Kante kleiner  $Fe_n$ -Cluster, aufgetragen gegen die Clustergröße. Offene Kreise: Asymmetrie normiert auf die Eisen  $L_3$ -Intensität; Ausgefüllte Quadrate: Asymmetrie normiert auf die Eisen  $L_3$ -Intensität und skaliert mit der Nickel  $L_3$ -Asymmetrie. Gestrichelte Linie: Vergleichswert für 1–4 ML Eisen auf Ni(100) aus [166].

von Bahn- zu Spinmoment und damit auch das Verhältnis der XMCD-Asymmetrien an der  $L_3$ - und der  $L_2$ -Kante. Die normierte Asymmetrie kann in diesem Fall nicht als ein gutes Maß für die Magnetisierung der Cluster verwendet werden. Aussagekräftiger ist eine Angabe der magnetischen Momente der deponierten  $Fe_n$ -Cluster pro 3d-Lochzustand oder pro Atom, die in den nachfolgenden Abschnitten 7.4 und 7.5 ausgewertet werden.

## 7.4 Magnetische Momente der Eisencluster

Über eine Messung des XMCD lassen sich nicht nur die Verhältnisse von Bahn- zu Spinmomenten, sondern auch die magnetischen Spin- und Bahnmomente getrennt voneinander bestimmen. In Abbildung 7.4 sind die magnetischen Spin-, Bahn- und Gesamtmomente pro 3d-Lochzustand der auf ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten deponierten  $Fe_n$ -Cluster dargestellt. Diese Werte ergeben sich aus der Anwendung der XMCD-Summenregeln auf die polarisationsabhängig gemessenen Röntgenabsorptionsspektren wie in den Abschnitten 3.2 und 6.2 beschrieben. Für den Polarisationsgrad der Synchro-

Fläche [arb. units]	deponierter Cluster							
	Fe <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub>	Fe <sub>4</sub>	Fe <sub>5</sub>	Fe <sub>6</sub>	Fe <sub>7</sub>	Fe <sub>8</sub>	Fe <sub>9</sub>
A <sub>3</sub>	-0,047	-0,022	-0,056	-0,083	-0,15	-0,086	-0,14	-0,12
A <sub>2</sub>	0,026	0,016	0,028	0,044	0,049	0,054	0,075	0,035
A <sub>iso</sub>	1,22	0,87	1,80	2,27	4,06	2,50	3,97	3,80

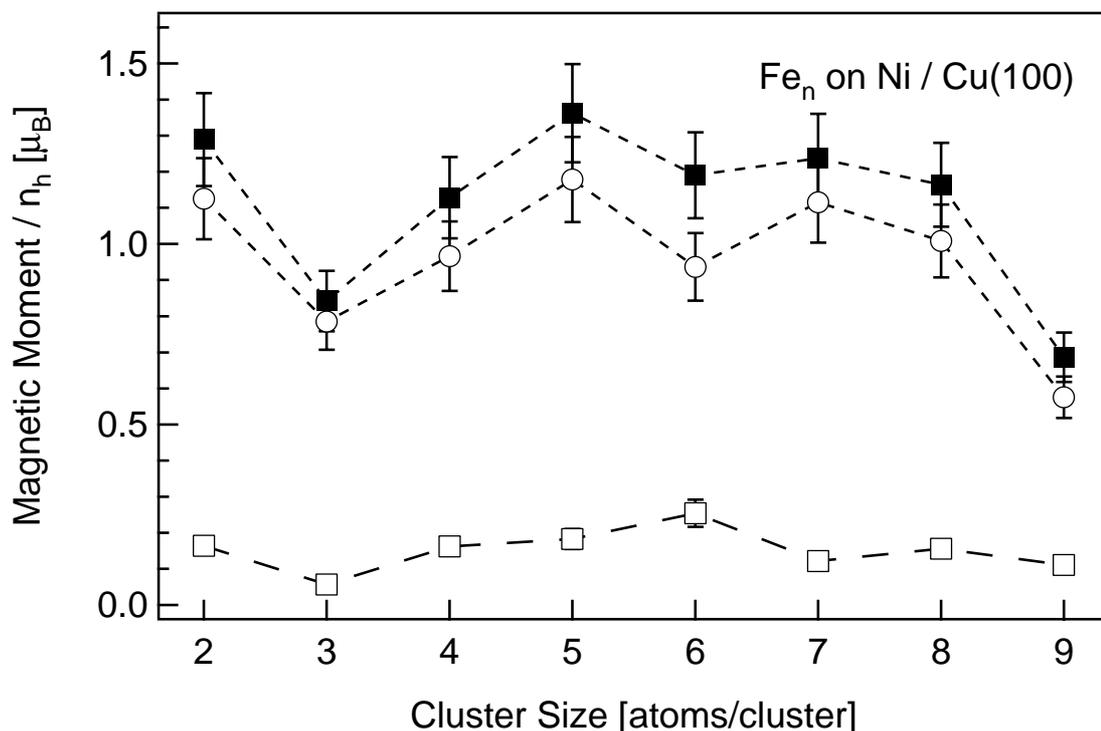
**Tabelle 7.2:** Integrierte XMCD-Asymmetrien an der Eisen L<sub>3</sub>-Kante (A<sub>3</sub>), der Eisen L<sub>2</sub>-Kante (A<sub>2</sub>) und integriertes Summenspektrum (A<sub>iso</sub>) der Fe<sub>n</sub>-Cluster. Vgl. Tabelle 6.2 in Abschnitt 6.2.

tronstrahlung am Strahlrohr UE56-1/PGM wurde dabei der auch in Tabelle 1.2 angegebene Wert von 90 % [37] angenommen. Die Werte der integrierten XMCD-Asymmetrien  $\sigma^+ - \sigma^-$  der Fe<sub>n</sub>-Cluster an den Eisen L<sub>3</sub>- und L<sub>2</sub>-Kanten sowie des über die Eisen L<sub>3</sub>- und L<sub>2</sub>-Kante integrierten Summenspektrums  $3/2(\sigma^+ + \sigma^-)$  nach dem in Abschnitt 6.2 beschriebenen Abzug einer Stufenfunktion sind in Tabelle 7.2 angegeben.

Die in Tabelle 7.2 erkennbaren Differenzen in A<sub>iso</sub> deuten auf eine Variation der Clusterdichte der einzelnen Präparationen hin. Zwar sind alle Cluster, wie in Tabelle 4.2 gezeigt, mit etwa der gleichen mittleren Bedeckung von 0,03 ML deponiert worden; da aber die Dichte der deponierten Cluster nicht homogen ist, kann eine leichte Änderung der Probenposition bei der Präparation oder Spektroskopie dazu führen, dass die Verteilung der Cluster auf der Probe leicht unterschiedlich ist. Da die tatsächlich spektroskopierte Bedeckung von der Position des mit etwa  $100 \times 300 \mu\text{m}$  kleinen Fokus der Synchrotronstrahlung am Strahlrohr UE56/1-PGM [30] auf der mit etwa  $3 \text{ mm}^2$  großen räumlichen Ausdehnung der Clusterprobe abhängt, kann es zu den in Tabelle 7.2 dargestellten Schwankungen in der Intensität des Absorptionssignals kommen. Eine Bedeckung, die zwischen 0,01–0,06 ML schwankt, kann diese Unterschiede erklären. Da sich, wie in Abschnitt 4.2 angemerkt, die größeren Cluster besser fokussieren lassen als die kleineren Cluster, scheint es nicht verwunderlich, dass das A<sub>iso</sub>-Integral mit steigender Clustergröße zunimmt.

Da die Anzahl  $n_h$  der 3d-Löcher für kleine Cluster nicht genau bekannt ist und  $n_h$  sich möglicherweise als Funktion der Clustergröße ändert, werden die magnetischen Momente in Abbildung 7.4 *pro 3d-Lochzustand* und nicht pro Atom angegeben. Trotz dieser leichten Einschränkung können aus den Werten von  $m_S/n_h$  und  $m_L/n_h$  bereits wichtige Informationen über die magnetischen Eigenschaften kleiner deponierter Fe<sub>n</sub>-Cluster gewonnen werden.

Die in Abbildung 7.4 dargestellten magnetischen Momente der Fe<sub>n</sub>-Cluster zeigen eine deutliche Variation in Abhängigkeit der Clustergröße; die Werte bewegen sich dabei zwischen 0,06–0,25  $\mu_B/n_h$  für das Bahnmoment  $m_L$ , 0,58–1,18  $\mu_B/n_h$  für das Spinmoment  $m_S$  und 0,69–1,36  $\mu_B/n_h$  für das Gesamtmoment  $m_S + m_L$ . Die Fehler der über XMCD-Summenregeln erhaltenen Werte werden mit 10–15 % abgeschätzt. Dieser



**Abbildung 7.4:** Magnetische Spin- (offene Kreise) Bahn- (offene Quadrate) und Gesamtmomente (ausgefüllte Quadrate) von  $Fe_n$ -Clustern auf Ni/Cu(100). Diese Werte ergeben sich ohne weitere Annahmen aus einer Anwendung der XMCD-Summenregeln auf die XMCD-Asymmetrien der  $Fe_n$ -Cluster. Vgl. Tabelle 7.3 und Abbildung 7.7.

Fehler ergibt sich aus einem Vergleich unterschiedlicher Clusterpräparationen und einer Variation der bei der Integration der XMCD-Asymmetrien verwendeten Integrationsgrenzen.

Im Vergleich mit den übrigen  $Fe_n$ -Clustern weisen deponierte  $Fe_3$ - und  $Fe_9$ -Cluster geringe Spinmomente  $m_S$  auf; deponierte  $Fe_3$ -Cluster zeigen auch das geringste Bahnmoment  $m_L$  aller betrachteten  $Fe_n$ -Cluster; das Bahnmoment der  $Fe_6$ -Cluster ist im Vergleich mit den übrigen Clustern deutlich erhöht.

Auffällig ist in Abbildung 7.4, dass die deponierten  $Fe_2$ -,  $Fe_5$ -,  $Fe_7$ - und  $Fe_8$ -Cluster ein magnetisches Spinmoment  $m_S$  von mehr als  $1 \mu_B$  pro 3d-Lochzustand tragen. Zwar ist nur ein Spinmoment von höchstens  $1 \mu_B$  pro 3d-Lochzustand physikalisch sinnvoll, bei der Betrachtung von  $m_S$  ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei der Bestimmung des magnetischen Spinmoments  $m_S$  mit Hilfe der Spinsummenregel nach Gleichung (3.14) in Abschnitt 3.2 der eigentliche Spinbeitrag  $2 \langle S_z \rangle$  nicht von dem Dipolbeitrag  $7 \langle T_z \rangle$  getrennt werden kann. Der Beitrag von  $7 \langle T_z \rangle$  zu  $m_S$  kann zwar in Festkörpern mit kubischem Gitter, nicht aber an Ober- und Grenzflächen vernachlässigt werden [44, 81]; er kann für kleine Cluster auf Oberflächen bis zu 30 % des Spinmoments betragen [44, 81]. Aus der Bedingung, dass das reine magnetische Spinmoment  $m_S$  pro Elektron- oder

Lochzustand nicht größer als  $1 \mu_B$  sein kann, lässt sich aus den in Abbildung 7.4 dargestellten Werten von  $2 \langle S_z \rangle + 7 \langle T_z \rangle$  eine Untergrenze für  $\langle T_z \rangle$  angeben. Die sich daraus ergebenden Werte sind in Tabelle 7.4 aufgeführt.

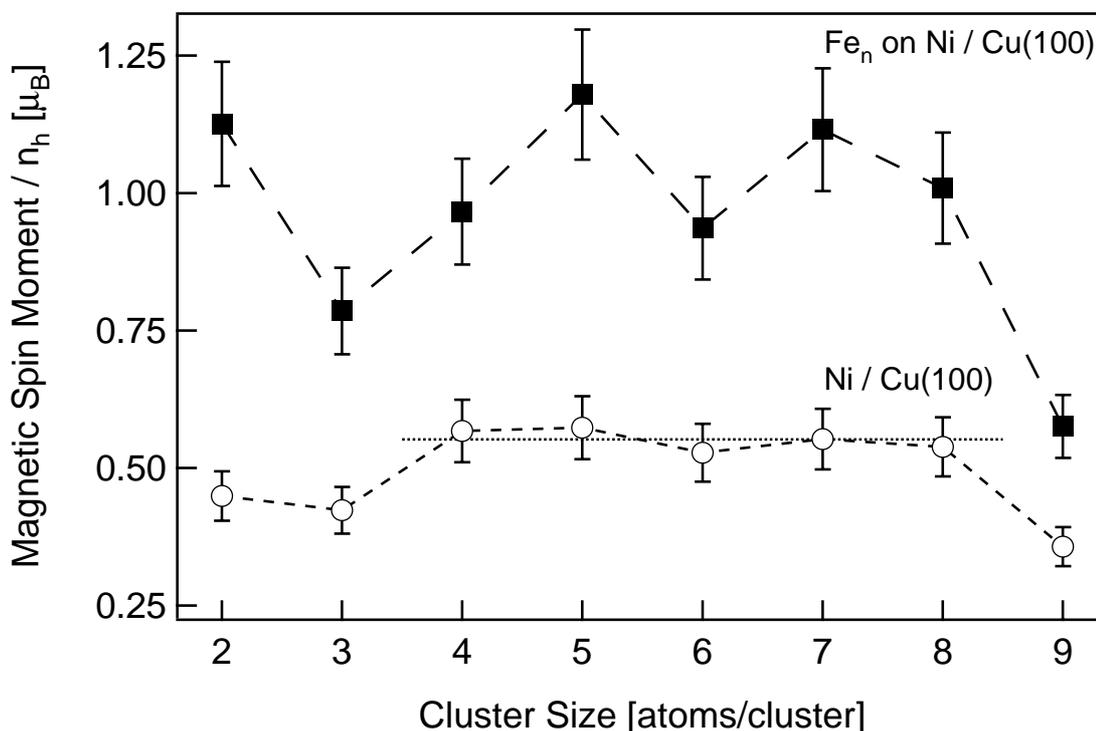
Für die in Abbildung 7.4 gezeigten starken Schwankungen der magnetischen Momente kleiner  $Fe_n$ -Cluster auf Ni/Cu(100) kann neben clustergrößenspezifischen Eigenschaften auch die in Abschnitt 6.3 diskutierte leicht unterschiedliche Magnetisierung der Ni/Cu(100)-Unterlage eine Rolle spielen, die vermutlich mit den schwankenden Schichtdicken der einzelnen Ni/Cu(100)-Präparationen zusammenhängt.

Eine Beeinflussung des gemessenen magnetischen Moments der  $Fe_n$ -Cluster könnte als Folge einer Domänenbildung innerhalb der Ni/Cu(100)-Schicht oder des Spinreorientierungsübergangs von senkrechter Magnetisierung zu einer Magnetisierungsrichtung in der Ni/Cu(100)-Schichtebene auftreten. Dass die Variationen der gemessenen magnetischen Momente der  $Fe_n$ -Cluster durch Schwankungen im Polarisationsgrad der zirkular polarisierten Synchrotronstrahlung hervorgerufen werden, erscheint dagegen unwahrscheinlich, da alle XMCD-Spektren unter gleichen experimentellen Bedingungen und identischen Undulator- und Monochromatoreinstellungen aufgenommen wurden. Die Schwankungen des Polarisationsgrades dürften eher im Prozentbereich liegen.

Eine Domänenbildung in der ultradünnen Ni/Cu(100)-Schicht würde dazu führen, dass die Magnetisierung sowohl der Ni/Cu(100)-Schicht als auch der darauf deponierten  $Fe_n$ -Cluster nicht bis zur Sättigung erfolgt, da Domänen mit entgegengesetzter Ausrichtung der Spinmomente zu einer Reduzierung des gemessenen magnetischen Moments der Ni/Cu(100)-Schicht führen. Entsprechend wären auch die gemessenen magnetischen Momente der  $Fe_n$ -Cluster gegenüber ihrer Sättigungsmagnetisierung reduziert.

Der graduelle Spinreorientierungsübergang von senkrechter Magnetisierung zu einer Magnetisierungsrichtung in der Ni/Cu(100)-Schichtebene würde dazu führen, dass die Projektion des magnetischen Moments der Ni/Cu(100)-Schicht auf die Oberflächennormale der Probe mit zunehmendem Anteil der Magnetisierung in der Schichtebene abnehme. Als Folge der ferromagnetischen Kopplung der  $Fe_n$ -Cluster an die Ni/Cu(100)-Unterlage läge in diesem Fall auch die Magnetisierungsrichtung der deponierten Cluster nicht mehr parallel zur Oberflächennormalen. Da mit der verwendeten Messgeometrie jeweils die Projektion des magnetischen Moments auf die Oberflächennormale bestimmt wird, kommt es auch in diesem Fall zu einer Verringerung des gemessenen magnetischen Moments der  $Fe_n$ -Cluster.

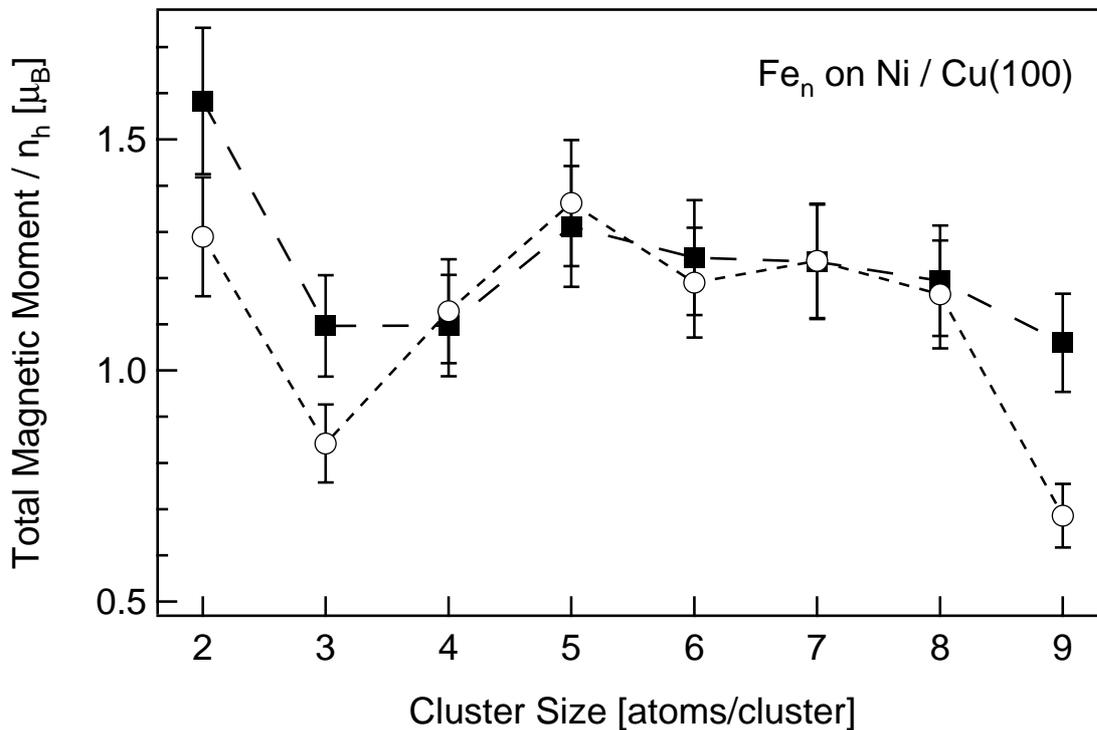
Sowohl eine Domänenbildung als auch ein einsetzender Spinreorientierungsübergang in der Ni/Cu(100)-Schicht würden wegen der ferromagnetischen Kopplung der  $Fe_n$ -Cluster an das Ni/Cu(100)-Substrat zu einer für die Unterlage und die darauf deponierten Cluster im Verhältnis gleichen Verringerung des gemessenen magnetischen Moments führen. In Abbildung 7.5 ist daher das magnetische Spinmoment der  $Fe_n$ -Cluster mit dem Spinmoment der entsprechenden Ni/Cu(100)-Unterlage dieser Cluster verglichen.



**Abbildung 7.5:** Vergleich der magnetischen Spinmomente pro 3d-Lochzustand der  $Fe_n$ -Cluster (ausgefüllte Quadrate) und der jeweiligen Ni/Cu(100)-Unterlage (offene Kreise).

Das magnetische Moment der  $Fe_n$ -Cluster ist *pro 3d-Lochzustand* etwa doppelt so hoch wie das der entsprechenden ultradünnen Ni/Cu(100)-Schichten. Die Schwankung des mit ausgefüllten Quadraten dargestellten magnetischen Moments der  $Fe_n$ -Cluster ist zwar deutlich größer als die Unterschiede in der Magnetisierung der Ni/Cu(100)-Unterlage, es ist jedoch für die  $Fe_n$ -Cluster und ihre jeweilige Ni/Cu(100)-Unterlage ein ähnlicher Verlauf erkennbar. Die unterschiedliche Magnetisierung der Ni/Cu(100)-Unterlage beeinflusst anscheinend die Magnetisierung der auf diesen Schichten deponierten  $Fe_n$ -Cluster.

Um den Einfluss der Unterlage zu korrigieren, sind die aus der Anwendung der XMCD-Summenregeln erhaltenen magnetischen Spin-, Bahn- und Gesamtmomente der  $Fe_n$ -Cluster auf das magnetische Moment ihrer jeweiligen Ni/Cu(100)-Unterlage normiert worden. Dabei wurde angenommen, dass die Ni/Cu(100)-Schichten der  $Fe_4$ -,  $Fe_5$ -,  $Fe_6$ -,  $Fe_7$ - und  $Fe_8$ -Präparationen vollständig senkrecht zur Schichtebene magnetisiert sind, da ihre Magnetisierung im Rahmen der Fehlerbalken identisch und verglichen mit den Unterlagen der  $Fe_2$ -,  $Fe_3$ - und  $Fe_9$ -Cluster am größten ist. In Abschnitt 6.4 wurde außerdem gezeigt, dass die Ni/Cu(100)-Unterlagen von  $Fe_2$ ,  $Fe_3$  und  $Fe_9$  dicker ausgefallen sind als die der übrigen Cluster. Für  $Fe_2$ ,  $Fe_3$  und  $Fe_9$  könnte sich daher ein gemessener Wert der magnetischen Momente ergeben, der unterhalb der Sättigungsmagnetisierung der Cluster liegt.

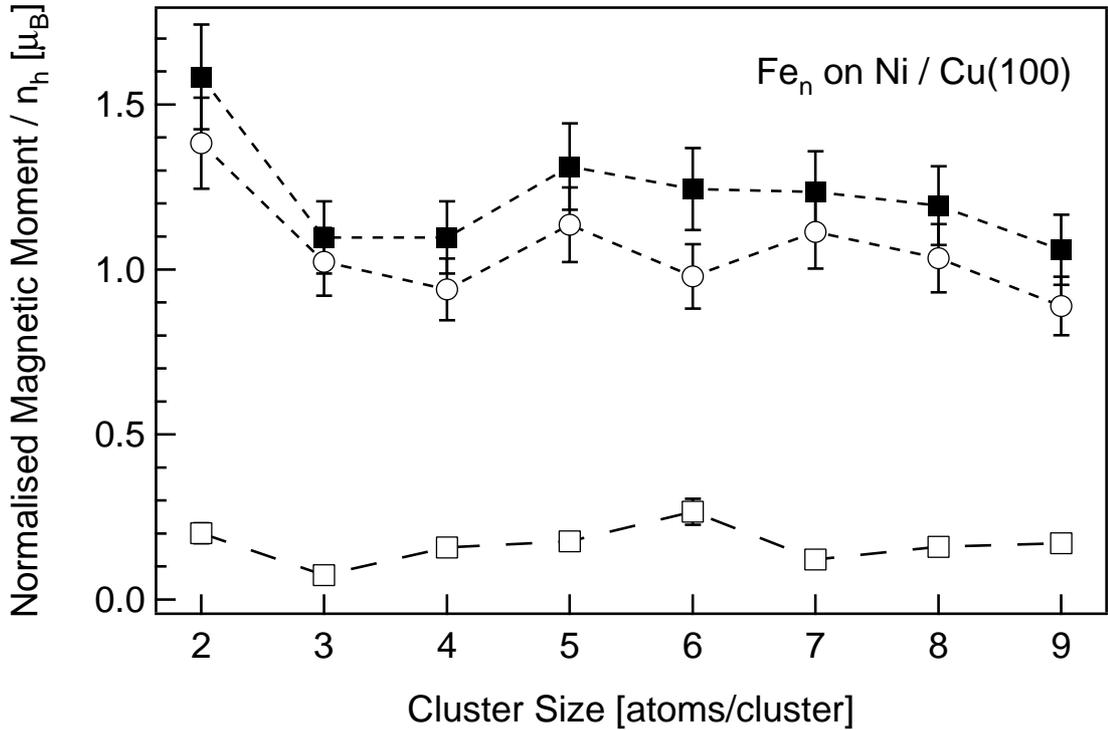


**Abbildung 7.6:** Ausgefüllte Quadrate: Magnetisches Moment der  $Fe_n$ -Cluster normiert auf das magnetische Moment der Ni/Cu(100)-Unterlage (vgl. Abbildung 7.7); offene Kreise: Magnetisches Moment der  $Fe_n$ -Cluster ohne Korrektur (vgl. Abbildung 7.4).

Zur Normierung wurden die in Abbildung 7.4 gezeigten Werte durch das in Tabelle 6.5 in Abschnitt 6.3 aufgeführte magnetische Spinnmoment der entsprechenden Ni/Cu(100)-Unterlage dividiert und anschließend mit dem Mittelwert der magnetischen Spinnmomente der Ni/Cu(100)-Unterlagen der  $Fe_4$ – $Fe_8$ -Präparationen multipliziert.

Die Auswirkung dieser Normierung bezüglich der Magnetisierung der Ni/Cu(100)-Unterlage auf das magnetische Moment der  $Fe_n$ -Cluster wird aus Abbildung 7.6 ersichtlich. Dort ist das mit ausgefüllten Quadraten dargestellte normierte magnetische Gesamtmoment dem mit offenen Kreisen dargestellten nicht normierten magnetischen Gesamtmoment der  $Fe_n$ -Cluster gegenübergestellt. Für  $Fe_2$ -,  $Fe_3$ - und  $Fe_9$ -Cluster wird das magnetische Moment *pro 3d-Lochzustand* durch die Normierung deutlich erhöht, während es für  $Fe_4$ -,  $Fe_5$ -,  $Fe_6$ -,  $Fe_7$ - und  $Fe_8$ -Cluster in etwa gleichbleibt.

Die normierten magnetischen Spin-, Bahn- und Gesamtmomente der deponierten  $Fe_n$ -Cluster sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Durch die Normierung auf das magnetische Moment der Ni/Cu(100)-Unterlage sind die Schwankungen der magnetischen Momente der  $Fe_n$ -Cluster in Abbildung 7.7 weniger stark ausgeprägt, als dies in Abbildung 7.4 der Fall ist. Die Werte reichen nun von 0,07–0,27  $\mu_B/n_h$  für das Bahnmoment, 0,89–1,38  $\mu_B/n_h$  für das Spinnmoment einschließlich des Dipolbeitrags  $7\langle T_z \rangle$  und 1,06–



**Abbildung 7.7:** Magnetische Spin- (offene Kreise), Bahn- (offene Quadrate) und Gesamt-  
momente (ausgefüllte Quadrate) von  $Fe_n$ -Clustern auf Ni/Cu(100), normiert auf das ma-  
gnetische Moment der Ni-Unterlage und skaliert mit dem mittleren magnetischen Moment  
der Ni/Cu(100)-Schichten. Vgl. Tabelle 7.3 und Abbildung 7.4.

1,58  $\mu_B/n_h$  für das Gesamtmoment der  $Fe_n$ -Cluster.

Die Variation der magnetischen Momente, die auch nach der Normierung vorhanden ist, ist auf clusterspezifische Unterschiede der magnetischen Eigenschaften zurückzuführen. Auch hier gilt, dass Werte von  $m_S \geq 1 \mu_B/n_h$  für das magnetische Spinmoment auf einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag von  $7 \langle T_z \rangle$  zu dem nach der Spinsummenregel bestimmten Spinmoment hindeuten.

Sowohl die auf das magnetische Moment der Unterlage normierten als auch die nicht normierten Werte der magnetischen Momente kleiner  $Fe_n$ -Cluster sind in Tabelle 7.3 zusammengestellt. Dort ist auch das Verhältnis von magnetischem Bahn- zu Spinmoment angegeben. Dieses Verhältnis ist unabhängig von der Normierung der Absolutwerte, da Bahn- und Spinmomente mit dem gleichen Faktor skaliert werden.

Das in Tabelle 7.3 aufgeführte Spinmoment  $m_S/n_h$  beinhaltet auch den Beitrag des Dipoloperators  $\langle T_z \rangle$ . Die aus  $m_S$  abgeschätzten Untergrenzen für  $\langle T_z \rangle$  sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst. Sie ergeben sich aus der Bedingung, dass das magnetische Spinmoment  $m_S$  eines Lochzustandes nicht größer als  $1 \mu_B$  sein kann.

Dabei ergeben sich als Untergrenzen für  $7 \langle T_z \rangle$  Werte, die bis zu 38 % des Spinmoments ausmachen. Dies ist im Einklang mit Literaturwerten, die für ultradünne Schichten oder

	Fe <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub>	Fe <sub>4</sub>	Fe <sub>5</sub>	Fe <sub>6</sub>	Fe <sub>7</sub>	Fe <sub>8</sub>	Fe <sub>9</sub>
$m_S/n_h$ [ $\mu_B$ ]								
roh	1,13	0,79	0,97	1,18	0,94	1,11	1,01	0,58
normiert	1,38	1,02	0,94	1,14	0,98	1,11	1,03	0,89
$m_L/n_h$ [ $\mu_B$ ]								
roh	0,16	0,06	0,16	0,18	0,25	0,12	0,16	0,11
normiert	0,20	0,07	0,16	0,18	0,27	0,12	0,16	0,17
$m_{\text{gesamt}}/n_h$ [ $\mu_B$ ]								
roh	1,29	0,84	1,13	1,36	1,19	1,24	1,16	0,69
normiert	1,58	1,10	1,10	1,31	1,24	1,24	1,19	1,06
$m_L/m_S$	0,15	0,07	0,17	0,16	0,27	0,11	0,15	0,19

**Tabelle 7.3:** Magnetische Spin- Bahn- und Gesamtmomente der  $Fe_n$ -Cluster auf Ni/Cu(100). Vgl. Abbildungen 7.2, 7.4 und 7.7. Die jeweils erste Zeile gibt den direkt aus der XMCD-Asymmetrie errechneten Wert, die jeweils zweite Zeile den zusätzlich auf die Magnetisierung der Ni/Cu(100)-Unterlage normierten Wert an. Das magnetische Spinmoment  $m_S/n_h$  beinhaltet auch den Beitrag des magnetischen Dipoloperators  $\langle T_z \rangle$ . Das Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment ist unabhängig von der Normierung.

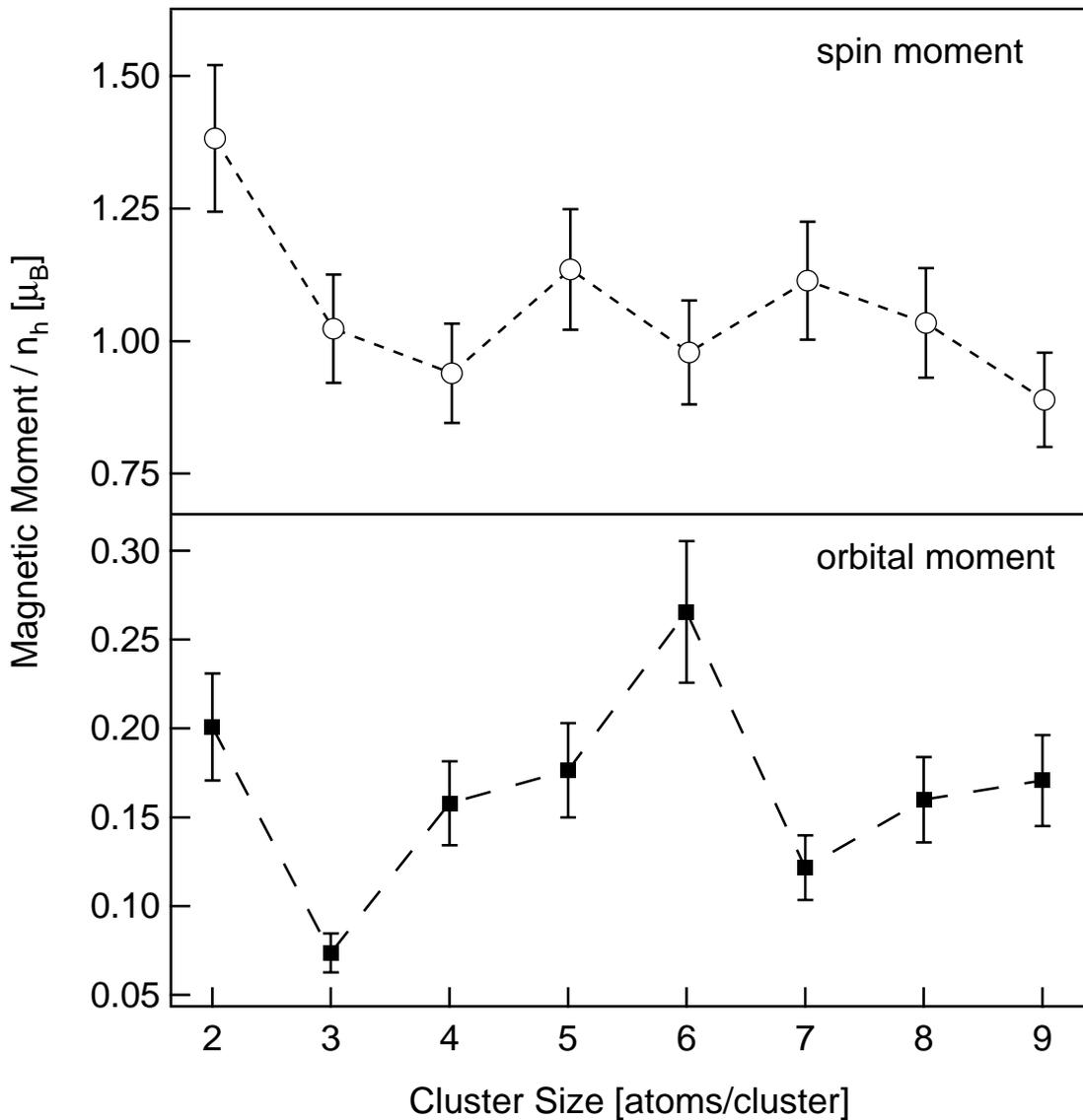
selbstorganisierte Nanostrukturen auf Oberflächen für  $7\langle T_z \rangle$  Werte von bis zu 30 % des Spinmoments [44, 81] finden.

Clusterspezifische Unterschiede ergeben sich nicht nur für die Größe des magnetischen Gesamtmoments, sondern auch, wie in den Abbildungen 7.4 und 7.7 zu sehen ist, für die Anteile der Spin- und Bahnmomente am magnetischen Gesamtmoment der  $Fe_n$ -Cluster. Das höchste magnetische Moment pro 3d-Lochzustand trägt der kleinste deponierte Cluster, Fe<sub>2</sub>. Abgesehen von Fe<sub>3</sub> und Fe<sub>4</sub>, die hier eine Ausnahme bilden, nimmt das magnetische Moment mit zunehmender Clustergröße tendenziell ab. Obwohl wegen der fehlenden Information über  $n_h$  keine absoluten magnetischen Momente pro Clusterautom angegeben werden können, entspricht dieser Trend der Erwartung, dass sich bei dem kleinsten Cluster das größte magnetische Moment zeigen sollte.

Interessanterweise zeigt Fe<sub>6</sub> sowohl vor als auch nach der Normierung das von allen untersuchten  $Fe_n$ -Clustern größte Bahnmoment von 0,25  $\mu_B$  bzw. 0,27  $\mu_B$  pro 3d-Lochzustand bei einem vergleichsweise niedrigen Spinmoment von 0,94 bzw 0,98  $\mu_B$ .

$7\langle T_z \rangle$ [ $\hbar/n_h$ ]	Fe <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub>	Fe <sub>4</sub>	Fe <sub>5</sub>	Fe <sub>6</sub>	Fe <sub>7</sub>	Fe <sub>8</sub>	Fe <sub>9</sub>
roh	0,13			0,18		0,11	0,01	
normiert	0,38	0,02		0,14		0,11	0,03	

**Tabelle 7.4:** Untergrenzen für den Anteil von  $\langle T_z \rangle$  am magnetischen Spinmoment  $m_S$  der auf der Ni/Cu(100)-Unterlage deponierten  $Fe_n$ -Cluster.



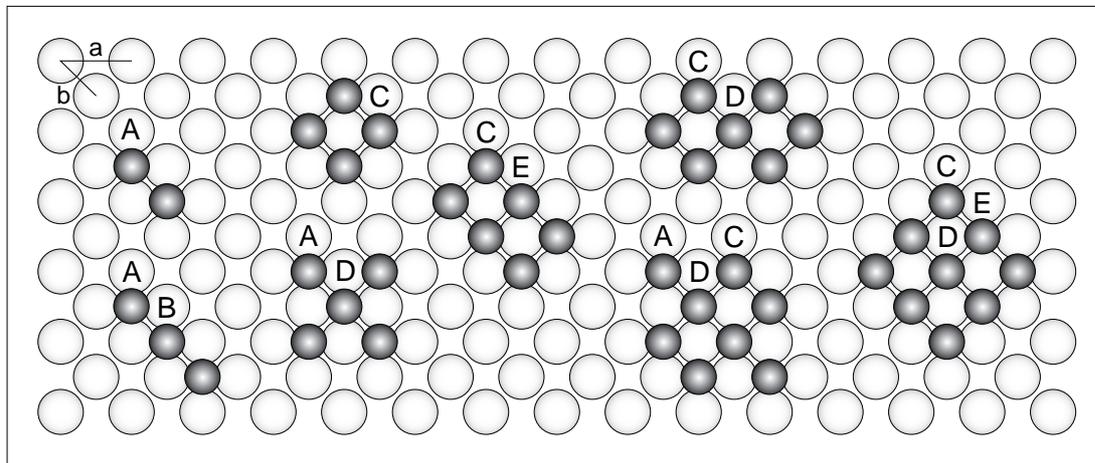
**Abbildung 7.8:** Vergleich der magnetischen Bahn- (ausgefüllte Quadrate) und Spinmomente (offene Kreise) für  $Fe_n$ -Cluster auf Ni/Cu(100). Die relative Variation des Bahnmoments ist deutlich größer als die Variation des Spinmoments.

Das geringste Bahnmoment von  $0,07 \mu_B$  pro 3d-Lochzustand ergibt sich für die deponierten  $Fe_3$ -Cluster.

Schon bei den in Abschnitt 7.2 vorgestellten Verhältnissen von Bahn- zu Spinmomenten der deponierten  $Fe_n$ -Cluster zeigte sich für  $Fe_3$  das geringste und für  $Fe_6$  das höchste Verhältnis. Außerdem wurden starke Schwankungen des Verhältnisses mit der Clustergröße gefunden. Mit Hilfe der in Abbildung 7.8 gegenübergestellten Spin- und Bahnmomente der  $Fe_n$ -Cluster lässt sich dieses Verhalten genauer beschreiben. Wie im unteren Teil der Abbildung zu erkennen ist, folgt die in Abbildung 7.2 gezeigte Variation von

$m_L / m_S$  im wesentlichen der Variation des magnetischen Bahnmoments. Die Variation des magnetischen Spinnmoments ist sehr viel geringer als die des Bahnmoments; mit Ausnahme des  $\text{Fe}_2$ -Clusters schwanken die Werte von  $m_S$  innerhalb einer Bandbreite von etwa 10% um einen Mittelwert von  $1,02 \mu_B / n_h$ .

Von allen deponierten Clustern zeigen  $\text{Fe}_2$ -Cluster den größten Beitrag von  $\langle T_z \rangle$  zum Spinnmoment  $m_S$ ;  $\text{Fe}_3$ -Cluster zeigen das geringste und  $\text{Fe}_6$ -Cluster das höchste Bahnmoment  $m_L$ . Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten der Cluster könnte in unterschiedlichen Clustergeometrien liegen.



**Abbildung 7.9:** Mögliche fcc-Strukturen von  $\text{Fe}_n$ -Clustern auf der Ni/Cu(100)-Unterlage. Die Gitterkonstante  $a$  und der Nächstnachbarabstand  $b$  sind oben links eingezeichnet. Berechnete Spin- und Bahnmomente [168] für die Atome A–D sind in Tabelle 7.5 aufgeführt.

In Abbildung 7.9 sind mögliche fcc-Strukturen zweidimensionaler Cluster auf einer fcc-Oberfläche dargestellt. Diese Darstellung orientiert sich an Strukturen, die für kleine 3d- und 4d-Cluster auf einer Ag(100) und einer Au(100)-Oberfläche berechnet wurden [2, 168–171]. Darüber hinaus haben rastertunnelmikroskopische Untersuchungen [26] gezeigt, dass deponierte Cluster bei tiefen Temperaturen bevorzugt hochsymmetrische Strukturen bilden. Daher erscheint es unwahrscheinlich, dass die auf Ni/Cu(100) deponierten Cluster als Isomere vorliegen könnten; die in Abbildung 7.9 gezeigten Strukturen werden als die wahrscheinlichsten angenommen.

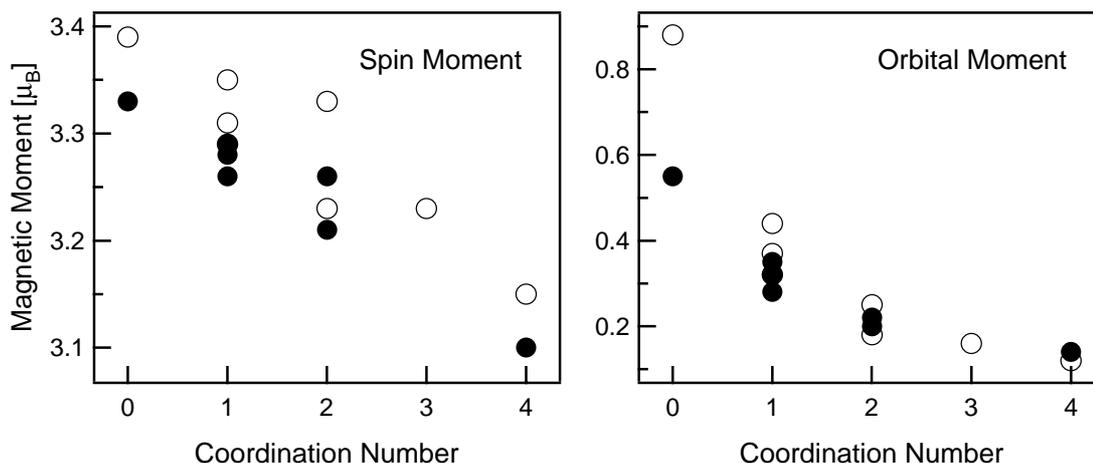
Unterhalb von 2,5 ML wachsen ultradünne Eisschichten auf Ni(100) in einer fcc-Struktur auf [165]; aus einer theoretischen Betrachtungen der Struktur von  $(\text{FeNi})_n$ -Mischclustern [172] ergibt sich darüber hinaus, dass sich die stabilsten Strukturen durch eine maximale Anzahl von Fe–Ni-Bindungen auszeichnen. Daraus kann geschlossen werden, dass auch die deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster eine planare fcc-Struktur mit maximaler Anzahl an Fe–Ni-Nachbaratomen annehmen sollten.

Die möglichen fcc-Strukturen der planaren  $\text{Fe}_n$ -Cluster auf Ni/Cu(100) weisen Eisenatome mit unterschiedlichen Koordinationszahlen auf, die in Abbildung 7.9 mit A–E

Atom	Koordinationszahl	Bahnmoment [ $\mu_B$ ]				Spinmoment [ $\mu_B$ ]			
		Fe <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub>	Fe <sub>4</sub>	Fe <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub>	Fe <sub>4</sub>	Fe <sub>5</sub>
A	[168]	0,28	0,35		0,32	3,20	3,26		3,29
	[171]	0,32	0,44		0,37	3,31	3,33		3,35
B	[168]		0,22				3,26		
	[171]		0,25				3,33		
C	[168]			0,20				3,21	
	[171]			0,18				3,26	
D	[168]				0,14				3,10
	[171]				0,12				3,15

**Tabelle 7.5:** Berechnete magnetische Bahn- und Spinmomente [168, 171] kleiner  $Fe_n$ -Cluster auf  $Ag(100)$ . Die Bezeichnung der unterschiedlich stark koordinierten Atome A–D bezieht sich auf Abbildung 7.9. Vgl. auch Abbildung 7.10.

gekennzeichnet sind. Berechnungen des magnetischen Bahnmoments kleiner  $Fe_n$ -Cluster auf  $Ag(100)$  [168] zeigen in Abbildung 7.10 zwar einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Koordinationszahl und dem Bahnmoment eines Clusteratoms, das je nach Koordinationszahl von 0,14–0,35  $\mu_B$  reicht und auch in Tabelle 7.5 aufgeführt ist; die Unterschiede im Bahnmoment reichen aber nicht aus, um mit dieser einfachen geometrischen Betrachtung plausibel zu machen, warum das Bahnmoment des  $Fe_6$ -Clusters stark erhöht und dasjenige des  $Fe_3$ -Clusters besonders gering sein könnte. Ebenso zeigt sich in theoretischen Untersuchungen deponierter  $Fe_n$ -Cluster auf  $Ag(100)$  eine leichte Zunahme des magnetischen Moments eines Clusteratoms mit abnehmender Koordination [168–170]; aber auch das im Vergleich zu den übrigen  $Fe_n$ -Clustern



**Abbildung 7.10:** Abnahme des magnetischen Spin- (links) und des magnetischen Bahnmoments (rechts) der Atome in  $Fe_n$ -Clustern auf  $Ag(100)$  mit zunehmender Koordinationszahl [168, 171]. Siehe auch Tabelle 7.5.

stark erhöhte Spinmoment  $m_S + 7 \langle T_z \rangle$  von  $\text{Fe}_2$  auf  $\text{Ni}/\text{Cu}(100)$  lässt sich mit dem Unterschied in der Koordination alleine nicht erklären.

## 7.5 Magnetische Momente pro Atom

Wie in Abschnitt 7.4 gezeigt, besitzen die deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster je nach Clustergröße unterschiedliche magnetische Spin-, Bahn-, und Gesamtmomente *pro 3d-Lochzustand*. Diese Momente liegen deutlich über den entsprechenden Festkörperwerten und weisen darauf hin, dass auch die absoluten magnetischen Momente der deponierten Cluster erhöht sein sollten.

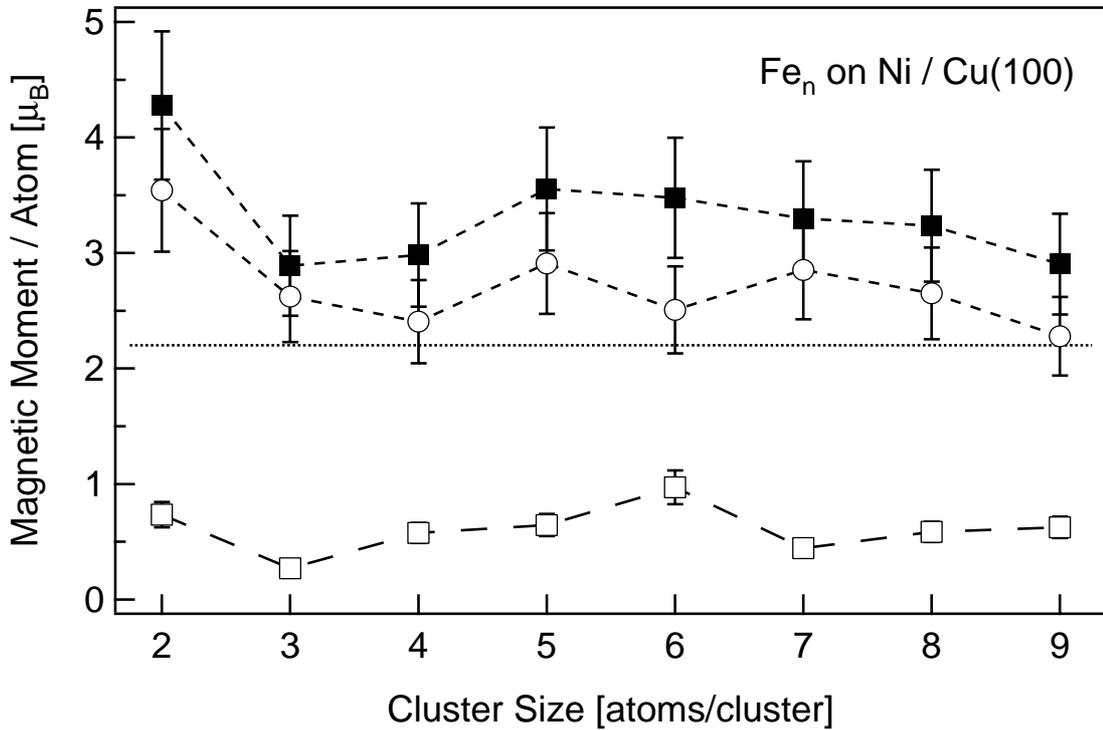
Um die magnetischen Momente der Cluster *pro Atom* zu bestimmen, muss die Anzahl  $n_h$  der 3d-Löcher abgeschätzt werden. Obwohl die genaue Anzahl von d-Löchern für die Cluster nicht bekannt ist, kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass sich  $n_h$  für die auf  $\text{Ni}/\text{Cu}(100)$  deponierten Cluster nicht allzu sehr mit der Clustergröße ändert [62] und nahe beim Festkörperwert von  $n_h=3,39$  liegt.

Durch die starke Wechselwirkung der  $\text{Fe}_n$ -Cluster mit der  $\text{Ni}/\text{Cu}(100)$ -Unterlage könnte  $n_h$  für alle Cluster in einer ähnlichen Weise beeinflusst sein. So zeigt sich bei der Betrachtung der Besetzungszahlen der s-, p- und d-artigen Zustände einer  $\text{NiFe}_3$ -Legierung [173], die zusammen mit den entsprechenden magnetischen Spinmomenten in Tabelle 7.6 aufgeführt sind, dass die Anzahl der 3d-Löcher mit  $n_h=3,66$  um etwa 8 % über dem Wert des bcc-Eisenfestkörpers mit  $n_h=3,39$  liegt. Eine leichte Zunahme der d-Löcher ist mit  $n_h=3,45$  [174] auch in fcc-Eisen zu erwarten, so dass insgesamt davon ausgegangen werden kann, dass  $n_h$  für die fcc-Strukturen der deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster den Festkörperwert leicht übersteigt.

Unter der Annahme, dass die Zahl der 3d-Löcher für alle deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster

	NiFe <sub>3</sub> -Legierung			bcc-Fe
	Fe s	Fe p	Fe d	Fe d
Besetzungszahlen [Elektronen]				
spin up	0,34	0,44	4,67	4,42
spin down	0,30	0,36	1,67	2,19
gesamt	0,64	0,80	6,34	6,61
d-Löcher			3,66	3,39
magnetisches Spinmoment [ $\mu_B$ ]	0,04	0,08	3,00	2,22
magnetisches Spinmoment pro 3d-Loch [ $\mu_B/n_h$ ]			0,82	0,65

**Tabelle 7.6:** Besetzungszahlen der *l*-projizierten Zustände und magnetisches Moment einer  $\text{NiFe}_3$ -Legierung [173] und des bcc-Eisenfestkörpers.

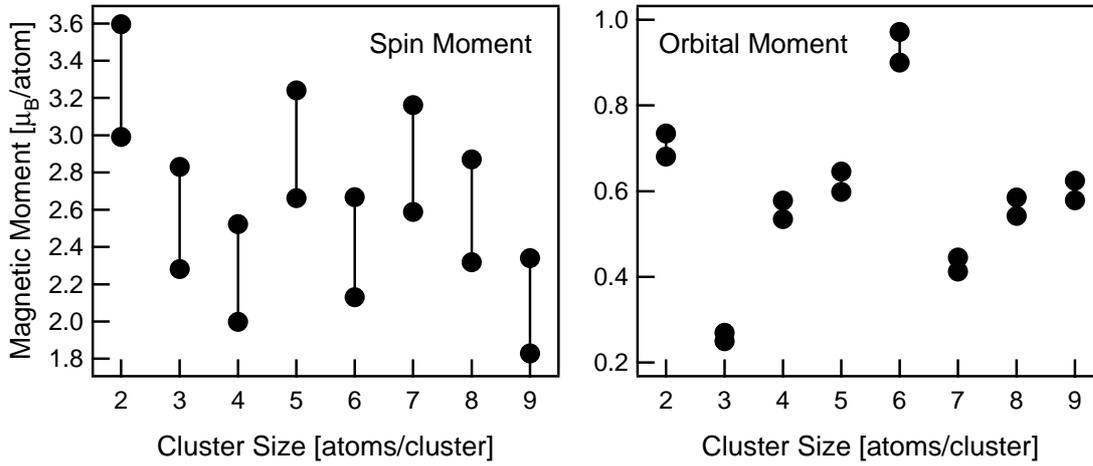


**Abbildung 7.11:** Magnetisches Spin- (offene Kreise), Bahn- (offene Quadrate) und Gesamtmoment (ausgefüllte Quadrate) pro Atom der deponierten  $Fe_n$ -Cluster. Die punktierte Linie gibt den Festkörperwert an.

$n_h=3,66$  beträgt und dass der Anteil von  $7\langle T_z \rangle$  zum gemessenen magnetischen Moment  $m_S + 7\langle T_z \rangle$  für alle Cluster bei 30% liegt, ergeben sich die in Abbildung 7.11 dargestellten magnetischen Momente der  $Fe_n$ -Cluster pro Atom. Diese Werte können allerdings nur als grobe Abschätzung verstanden werden, da weder die Zahl der 3d-Löcher noch der Beitrag von  $7\langle T_z \rangle$  zum Spinmoment der  $Fe_n$ -Cluster bekannt ist. Auch muss der Anteil von  $7\langle T_z \rangle$  zu  $m_S$  nicht für alle deponierten  $Fe_n$ -Cluster gleich groß sein.

Die Werte des magnetischen Moments pro Atom dürften also wegen des willkürlichen Abzugs von  $7\langle T_z \rangle$  und der willkürlichen Festsetzung von  $n_h$  mit einer großen Unsicherheit behaftet sein. Mit  $n_h=3,66$  dürfte die Zahl der 3d-Löcher eher überschätzt sein, ebenso wie die für  $7\langle T_z \rangle$  pauschal angesetzten 30% von  $m_S + 7\langle T_z \rangle$  eine grobe Abschätzung darstellen dürften [44, 81].

Das so abgeschätzte magnetische Gesamtmoment pro Atom der deponierten  $Fe_n$ -Cluster liegt über dem in Abbildung 7.11 als gestrichelte Linie eingezeichneten Festkörperwert, auch das magnetische Bahnmoment ist deutlich erhöht. Die Werte des magnetischen Spinmoments der  $Fe_n$ -Cluster liegen ebenfalls über dem entsprechenden Festkörperwert, allerdings nicht so deutlich wie das magnetische Bahnmoment.



**Abbildung 7.12:** Bandbreiten der magnetischen Spin- und Bahnmomente der  $Fe_n$ -Cluster pro Atom. Angaben zur Abschätzung der unteren und oberen Grenze im Text. Auf zusätzliche Fehlerbalken wurde verzichtet.

Zur Abschätzung einer unteren und oberen Grenze der magnetischen Spin- und Bahnmomente pro Atom der deponierten  $Fe_n$ -Cluster wurde für die Anzahl  $n_h$  der 3d-Löcher der Wert des Eisenfestkörpers von  $n_h=3,39$  und der theoretische Wert der  $Ni_3Fe$ -Legierung von  $n_h=3,66$  verwendet. Der Anteil von  $7\langle T_z \rangle$  am Spinmoment wurde für die  $Fe_3$ – $Fe_9$ -Cluster mit 25–35 % abgeschätzt; für den  $Fe_2$ -Cluster, der mit  $1,38 \mu_B$  den höchsten Anteil von  $7\langle T_z \rangle$  an  $m_S$  besitzt, wurde für  $7\langle T_z \rangle$  ein Wert von 40–50 % des Spinmoments angenommen.

Die daraus resultierenden Bandbreiten von  $m_S$  und  $m_L$  sind in Abbildung 7.12 gezeigt und in Tabelle 7.7 aufgeführt. Da die Abschätzung von  $\langle T_z \rangle$  nur das Spinmoment, nicht aber das Bahnmoment betrifft, schwanken die in Abbildung 7.12 links dargestellten Spinmomente mit einer deutlich höheren Bandbreite als die rechts dargestellten Bahnmomente. Wie schon in Abbildung 7.11 zu erkennen war, ist auch in Abbildung 7.12 und Tabelle 7.7 die relative Erhöhung der Bahnmomente gegenüber dem Festkörperwert stärker als die der Spinmomente.

	$Fe_2$	$Fe_3$	$Fe_4$	$Fe_5$	$Fe_6$	$Fe_7$	$Fe_8$	$Fe_9$
$m_S$ [ $\mu_B/\text{Atom}$ ]								
oberes Limit	3,6	2,8	2,5	3,2	2,7	3,2	2,9	2,3
unteres Limit	3,0	2,3	2,0	2,7	2,1	2,6	2,3	1,8
$m_L$ [ $\mu_B/\text{Atom}$ ]								
oberes Limit	0,73	0,27	0,58	0,65	0,97	0,44	0,59	0,62
unteres Limit	0,68	0,25	0,54	0,60	0,90	0,41	0,54	0,58

**Tabelle 7.7:** Normierte magnetische Momente der deponierten  $Fe_n$ -Cluster pro Atom für  $n_h=3,66$ . Die Werte sind mit einer großen Unsicherheit behaftet.

## Kapitel 8

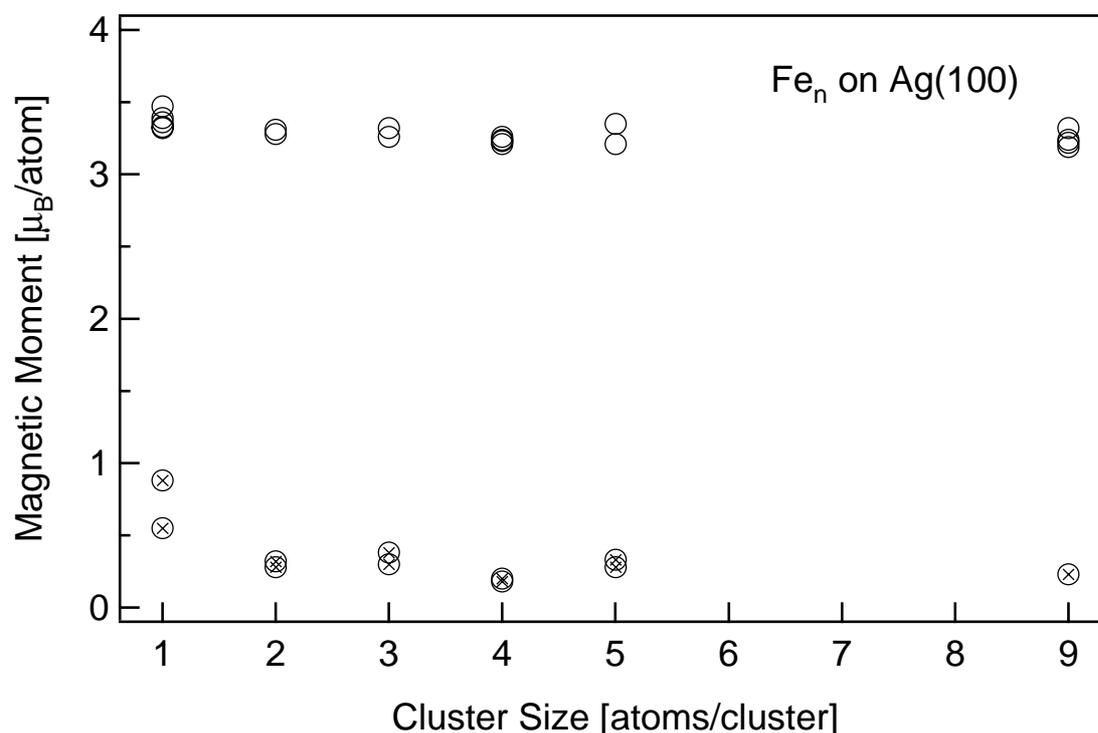
# Diskussion der experimentellen Ergebnisse

### 8.1 Magnetische Spinmomente

Bei der Betrachtung der magnetischen Momente der deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster in den Abbildungen 7.8, 7.11 und 7.12 fällt auf, dass die magnetischen Spinmomente der Cluster im Gegensatz zu den Bahnmomenten nur eine geringe Abhängigkeit von der Clustergröße zeigen; die magnetischen Bahnmomente reagieren also empfindlicher auf eine Änderung der lokalen Umgebung als die Spinmomente. Dies ist in Einklang mit Berechnungen der magnetischen Spinmomente kleiner  $\text{Fe}_n$ -Cluster auf einer Ag(100)-Oberfläche [168–171] die ein mit der Clustergröße lediglich um etwa 10 % variierendes Spinmoment der kleinen Cluster ergeben. Diese schwache Größenabhängigkeit des Spinmoments tritt in Abbildung 8.1 und Tabelle 8.1 zutage; dort sind die berechneten magnetischen Spinmomente kleiner deponierter  $\text{Fe}_n$ -Cluster [168–171] auf Ag(100) mit offenen Kreisen gezeigt. Das mittlere theoretische Spinmoment der  $\text{Fe}_n$ -Cluster auf Ag(100) beträgt je nach Clustergröße 3, 19–3, 47  $\mu_B$  pro Atom und übersteigt mit Ausnahme des Dimers das in Abschnitt 7.5 diskutierte Spinmoment der auf Ni/Cu(100) deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster.

Die experimentell gefundene Streuung der magnetischen Momente der auf Ni/Cu(100) deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster ist jedoch sowohl bei den in Tabelle 7.3 und in Abbildung 7.8 dargestellten als auch für die in Tabelle 7.7 sowie in Abbildung 7.11 und 7.12 gezeigten Werten deutlich größer als dies nach den in Abbildung 8.1 und Tabelle 8.1 dargestellten theoretischen Werten für  $\text{Fe}_n$  auf Ag(100) zu erwarten gewesen wäre.

Ein Grund für diese Abweichung könnte in einem für die kleinen Cluster je nach ihrer Geometrie unterschiedlich starken Beitrag von  $7 \langle T_z \rangle$  zum gemessenen Spinmoment liegen. Eine Korrektur dieses Beitrags wurde zwar in Abschnitt 7.5 versucht, dort wurde



**Abbildung 8.1:** Theoretische magnetische Spin- (offene Kreise) und Bahnmomente (schraffierte Kreise) für  $Fe_n$ -Cluster auf Ag(100) [168–171]

jedoch für alle Cluster der gleiche Anteil von  $7\langle T_z \rangle$  an  $m_S$  angenommen. Eventuelle clusterspezifische Unterschiede wurden also nicht berücksichtigt; es liegen für  $\langle T_z \rangle$  allerdings auch keine theoretischen oder experimentellen Untersuchungen kleiner massenselektierter deponierter Cluster vor. Als Orientierung dienten lediglich Werte von  $\langle T_z \rangle$  an Oberflächen [44] und Nanostrukturen [81].

Um das reine Spinmoment der  $Fe_n$ -Cluster und darüber auch den Anteil von  $7\langle T_z \rangle$  zu bestimmen, wäre eine Messung des XMCD mit einer Sättigungsmagnetisierung der Probe in drei voneinander unabhängigen Raumrichtungen [109] notwendig, da die Summe über  $T_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) verschwindet. Mit der vorhandenen Spektroskopiekammer ist eine solche Messung allerdings nicht möglich, da die Magnetisierungsrichtung von der Ni/Cu(100)-Unterlage vorgegeben wird und nicht frei gewählt werden kann.

Bei den in Tabelle 7.6, 7.7 und 8.1 gezeigten Werten fällt auf, dass die theoretischen magnetischen Spinmomente freier und deponierter Cluster sowie das Spinmoment der NiFe<sub>3</sub>-Legierung deutlich über den für die auf Ni/Cu(100) deponierten  $Fe_n$ -Cluster liegen. Dies könnte, wie in Abschnitt 7.5 diskutiert, auf eine fehlerhafte Abschätzung von  $7\langle T_z \rangle$  oder  $n_h$  für die deponierten Cluster zurückzuführen sein. Auch ist ein Einfluss der starken Wechselwirkung mit der Ni/Cu(100)-Unterlage auf die magnetischen Momente der  $Fe_n$ -Cluster nicht auszuschließen.

		magnetisches Moment [ $\mu_B$ ]							
		Fe <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub>	Fe <sub>4</sub>	Fe <sub>5</sub>	Fe <sub>6</sub>	Fe <sub>7</sub>	Fe <sub>8</sub>	Fe <sub>9</sub>
<u>Experiment</u>									
$m_S/n_h$	(Fe <sub>n</sub> /Ni/Cu(100))	1,38	1,02	0,94	1,14	0,98	1,11	1,03	0,89
$m_S$	(Fe <sub>n</sub> /Ni/Cu(100))	3,5	2,6	2,4	2,9	2,5	2,9	2,6	2,3
$m_L/n_h$	(Fe <sub>n</sub> /Ni/Cu(100))	0,20	0,07	0,16	0,18	0,27	0,12	0,16	0,17
$m_L$	(Fe <sub>n</sub> /Ni/Cu(100))	0,74	0,3	0,6	0,6	1,0	0,4	0,6	0,6
<u>Theorie</u>									
$m_S$	(Fe <sub>n</sub> )	3,0	2,67	4,0	3,2	3,33	3,24	3,0	2,89
$m_S$	(Fe <sub>n</sub> /Ag(100)) [168]	3,28	3,26	3,21	3,25				
$m_S$	(Fe <sub>n</sub> /Ag(100)) [171]	3,31	3,32	3,26	3,21				3,22
$m_S$	(Fe <sub>n</sub> /Ag(100)) [170]			3,23					3,24
$m_S$	(Fe <sub>n</sub> /Ag(100)) [170]			3,24					3,32
$m_S$	(Fe <sub>n</sub> /Ag(100)) [169]								3,19
$m_L$	(Fe <sub>n</sub> /Ag(100)) [168]	0,28	0,30	0,20	0,28				
$m_L$	(Fe <sub>n</sub> /Ag(100)) [171]	0,32	0,38	0,18	0,33				0,23

**Tabelle 8.1:** Experimentell bestimmte Spinmomente kleiner Fe<sub>n</sub>-Cluster auf Ni/Cu(100) im Vergleich mit theoretischen Werten. Für die magnetischen Momente pro Atom der Fe<sub>n</sub>-Cluster auf Ni/Cu(100) gelten die in Abschnitt 7.5 genannten Vorbehalte.

Die im Vergleich mit Fe<sub>n</sub>-Clustern auf Ag(100) niedrigeren magnetischen Spinmomente der Fe<sub>n</sub>-Cluster auf Ni/Cu(100) könnten durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten der Substrate zustande kommen. Die Gitterkonstante von fcc-Silber [142] beträgt 4,09 Å gegenüber 3,52 Å für fcc-Nickel [142]. Der Abstand nächster Nachbarn in den deponierten fcc-Clustern beträgt auf Ag(100) also 2,89 Å gegenüber 2,49 Å auf Ni(100); die Gitterkonstante des Substrats ist in Abbildung 7.9 mit  $a$  und der Nächstnachbarabstand mit  $b$  eingezeichnet.

Die magnetischen Momente hängen empfindlich vom Bindungsabstand ab; mit einer Verringerung des Abstandes und dadurch zunehmendem Überlapp der 3d-Orbitale kommt es zu einer Abnahme des magnetischen Moments. In Betrachtungen zweier benachbarter Adatome auf Ag(100) [171] zeigt sich entsprechend, dass das magnetische Moment mit dem Abstand zunimmt und bereits beim doppelten Nächstnachbarabstand in etwa dem Wert eines einzelnen Adatoms entspricht.

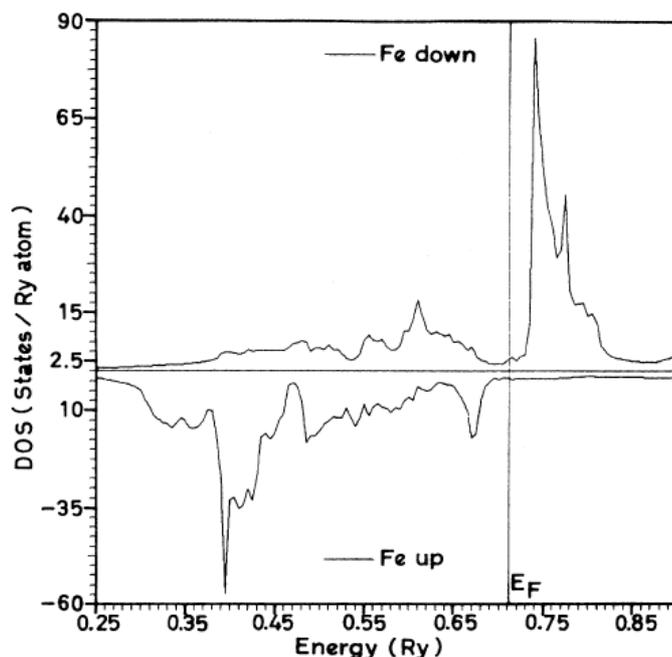
In bcc-Eisen beträgt die Gitterkonstante 2,87 Å [142] und der Nächstnachbarabstand damit wie in fcc-Nickel 2,49 Å. Der Abstand zu den übernächsten Nachbarn ist in den Fe<sub>n</sub>-Clustern auf Ni/Cu(100) mit 3,52 Å dagegen um 0,65 Å größer als in bcc-Eisen. Daher sollten, wenn nur diese geometrischen Betrachtungen zugrunde gelegt werden, Fe<sub>n</sub>-Cluster auf Ag(100) mit einem größeren Nächstnachbarabstand ein höheres magnetisches Moment zeigen als auf Ni/Cu(100) mit einem geringeren Abstand nächster

Nachbarn; genau dies ist in Tabelle 8.1 auch zu erkennen.

Der Einfluss des Substratgitters auf die Geometrie und die magnetischen Momente der Cluster kann auch bei selbstorganisierten  $\text{Fe}_n$ -Clustern auf Au(111) [81] festgestellt werden. Unterhalb der 1D-Perkolationsgrenze zeigen diese, wie bereits in Abschnitt 2.4 diskutiert, ein geringes Spinmoment von etwa  $0,43 \mu_B/n_h$  sowie ein Bahnmoment von etwa  $0,15 \mu_B/n_h$  für die niedrigste Bedeckung von 0,001 ML. Damit zeigen diese Nanostrukturen zwar ein ähnliches Verhältnis von  $m_L/m_S$  wie der  $\text{Fe}_6$ -Cluster auf Ni/Cu(100); im Gegensatz zu diesem kommt bei den selbstorganisierten  $\text{Fe}_n$ -Clustern auf Au(111) das hohe Verhältnis des Bahn- zu Spinmoments von  $m_L/m_S=0,3$  durch ein niedriges Spinmoment  $m_S$  zustande, während es bei dem  $\text{Fe}_6$ -Cluster auf Ni/Cu(100) auf ein hohes Bahnmoment zurückzuführen ist.

Die magnetischen Spinmomente der deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster, die zwar geringer ausfallen als für  $\text{Fe}_n$  auf Ag(100) vorhergesagt, aber dennoch deutlich über den Volumenwerten liegen, können auf eine im Vergleich zum Eisenfestkörper veränderte Zustandsdichte hinweisen. Zum einen führt die reduzierte Koordination der Eisenatome in deponierten  $\text{Fe}_n$ -Clustern auf der Ni/Cu(100)-Oberfläche zu schmalen 3d-Zuständen, wodurch sich die Zustandsdichte an der Fermikante gegenüber dem Volumenwert erhöht [175, 176]. Da das Majoritätsband in bcc-Eisen nicht vollständig gefüllt ist, kommt es durch die Bandverengung zu einer stärkeren Besetzung der Majoritäts- und damit zu einer schwächeren Besetzung der Minoritätszustände, was zu einer Erhöhung des magnetischen Moments führt. Zum anderen könnte sich die 3d-Zustandsdichte der  $\text{Fe}_n$ -Cluster durch eine Hybridisierung der d-Zustände von Eisen und Nickel [177] ändern. So zeigt sich in Rechnungen zur partiellen lokalen Zustandsdichte von  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ -Legierungen [173, 175, 178], dass die Zustände des Eisen-Majoritätsbandes nahezu vollständig unterhalb der Fermikante  $E_F$  liegen, während das Minoritätsband eine hohe Zustandsdichte oberhalb  $E_F$  aufweist. Eine solche Zustandsdichterechnung ist für  $\text{NiFe}_3$  [173] in Abbildung 8.2 gezeigt. Mit gefüllten Majoritätszuständen verhält sich Eisen wie ein starker Ferromagnet, worauf auch die hohen magnetischen Spinmomente pro 3d-Lochzustand der auf Ni/Cu(100) deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster hinweisen. Dieses Verhalten tritt besonders deutlich bei  $\text{NiFe}_3$  [173] zutage; hier ergibt sich das in Tabelle 7.6 aufgeführte Spinmoment von  $0,82 \mu_B/n_h$  bzw.  $3,0 \mu_B$  pro Atom.

Im Vergleich mit den auf Ni/Cu(100) deponierten  $\text{Fe}_n$ -Clustern besitzen Eisenfremdatome in einer Nickelfolie [179] ein experimentell bestimmtes magnetisches Moment von  $2,58 \pm 0,28 \mu_B$  pro Atom. Rechnungen liefern für Eisenatome im Nickelfestkörper [167, 180] ein ähnliches magnetisches Moment von  $2,62$ – $2,77 \mu_B$ ; durch die reduzierte Koordination an der Oberfläche sollte das magnetische Spinmoment eines Eisenatoms oder -oberflächenatoms auf Ni(100) dagegen bis auf etwa  $3,5$ – $4 \mu_B$  ansteigen [167]. Zwar liegt der Wert von etwa  $2,6 \mu_B$ , der sich für das Spinmoment von Eisenatomen in Nickel [179] ergibt, in der Nähe der in Tabelle 7.7 aufgeführten Werte des Spinmomenten-



**Abbildung 8.2:** Zustandsdichte der Majoritäts- und Minoritätselektronen an den Eisenatomen einer  $\text{NiFe}_3$ -Legierung [173]. Das Eisen-Majoritätsband ist nahezu vollständig gefüllt.

tes der  $\text{Fe}_n$ -Cluster auf  $\text{Ni}/\text{Cu}(100)$ , dies kann aber nicht als Hinweis auf eine Diffusion der Eisenatome in das  $\text{Ni}/\text{Cu}(100)$ -Substrat gewertet werden. Da die Clusterdeposition bei Temperaturen von unter 20 K erfolgt und die Probe mit Ausnahme der kurzzeitigen Argondesorption bei 100 K auch ständig auf dieser Temperatur gehalten wird, erscheint die Bildung einer Legierung eher unwahrscheinlich.

Sollte es nach der Clusterdeposition tatsächlich zu der Bildung einer FeNi-Legierung kommen, dann müssten bei den verwendeten gleichen Bedeckungen auch die gemessenen magnetischen Eigenschaften übereinstimmen. Die im Experiment deutlich erkennbare Änderung des Spin- und insbesondere des Bahnmoments mit der Clustergröße weist jedoch darauf hin, dass die deponierten Cluster als intakte Einheiten auf oder in der Oberfläche vorliegen. Die Abhängigkeit der magnetischen Momente von der Clustergröße ist darüber hinaus ein klares Zeichen für eine erfolgreiche fragmentationsfreie Deposition der massenseparierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster unter *soft landing*-Bedingungen.

## 8.2 Magnetische Bahnmomente

Die relative Änderung des magnetischen Bahnmoments mit der Clustergröße für kleine auf  $\text{Ni}/\text{Cu}(100)$  deponierte  $\text{Fe}_n$ -Cluster ist deutlich höher als die relative Änderung der magnetischen Spinmomente, wie in den Abbildungen 7.8 und 7.12 gezeigt wurde.

Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit den in Abbildung 8.1 eingezeichneten theoretischen magnetischen Momenten [168, 171] kleiner  $\text{Fe}_n$ -Cluster auf  $\text{Ag}(100)$ ; auch hier ist die relative Variation des Bahnmoments mit der Clustergröße stärker als die

relative Änderung des Spinmoments. Die Variation des Bahnmoments mit der Clustergröße fällt in den Rechnungen allerdings geringer aus als für die auf Ni/Cu(100) deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster in Abbildung 7.8 beobachtet. Auch sind die experimentell bestimmten magnetischen Bahnmomente der  $\text{Fe}_n$ -Cluster auf Ni/Cu(100) mit Werten von  $0,3\text{--}1,0 \mu_B$  pro Atom deutlich größer als die theoretischen Bahnmomente von  $\text{Fe}_n$  auf Ag(100), die von  $0,18\text{--}0,38 \mu_B$  pro Atom [168, 171] reichen.

Mit einer Reduzierung der Koordinationszahl ist eine Erhöhung des magnetischen Bahnmoments zu erwarten. Darüber hinaus kann bei reduzierter Symmetrie die Auslöschung des Bahnmoments durch das Kristallfeld teilweise aufgehoben sein [168]. Modellhaft kann eine Zunahme des Bahnmoments in einem ähnlichen Bild erklärt werden, wie es für die Erhöhung des Spinmoments in Abschnitt 8.1 verwendet wurde. Die Bahnmomente können in Beiträge der Majoritäts- und Minoritätsträger zerlegt werden. Liegen die Majoritätszustände vollständig unterhalb des Fermi-niveaus, so geben die gefüllten d-Majoritätsbänder keinen Beitrag zum magnetischen Bahnmoment. Die Minoritätselektronen füllen bevorzugt Zustände mit positivem  $m_l$ . Je geringer die Füllung des Minoritätsbandes ist, desto stärker ist das Bahnmoment. Diese Zunahme des magnetischen Bahnmoments mit abnehmender Koordinationszahl der Clusteratome [168, 171] ist in Abbildung 7.10 deutlich zu erkennen.

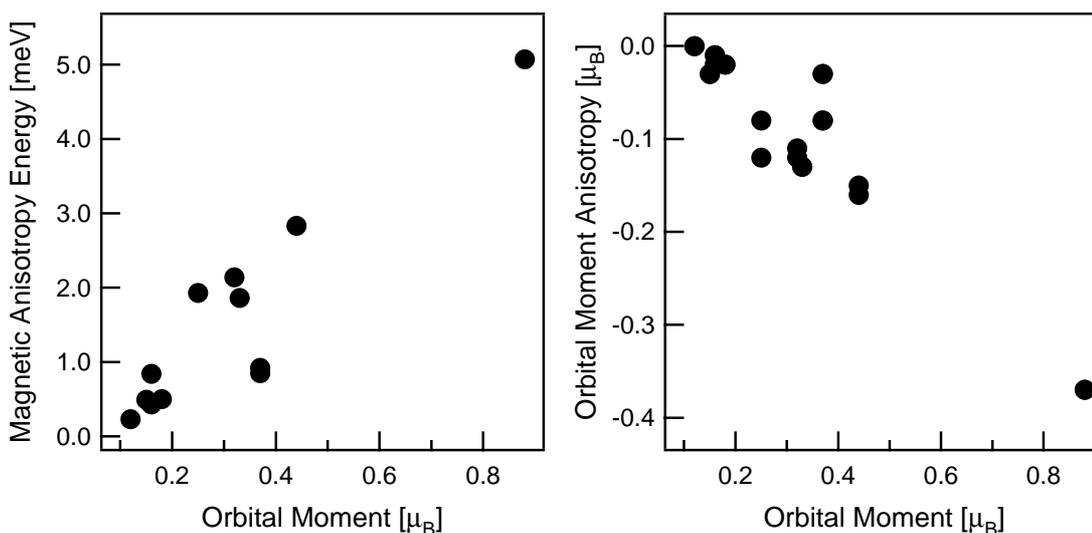
Im Gegensatz zu den magnetischen Spinmomenten der  $\text{Fe}_n$ -Cluster auf Ni/Cu(100), die unter den für  $\text{Fe}_n$  auf Ag(100) berechneten Momenten lagen, kann eine einfache geometrische Betrachtung nicht plausibel machen, warum die Bahnmomente der auf Ni/Cu(100) deponierten Cluster die für  $\text{Fe}_n$  auf Ag(100) berechneten Werte übersteigen. Ähnlich wie eine Verringerung des Bindungsabstandes zu reduzierten Spinmomenten führt, sollten aus einfachen geometrischen Überlegungen heraus auch die Bahnmomente der  $\text{Fe}_n$ -Cluster auf Ni/Cu(100) im Vergleich zu Ag(100) reduziert sein.

Allgemein ist die Berechnung magnetischer Bahnmomente jedoch mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet als die Bestimmung magnetischer Spinmomente [181]; Rechnungen im Formalismus der relativistischen *local spin density approximation* unterschätzen das magnetische Bahnmoment um  $30\text{--}50\%$ , während Rechnungen mit einem zusätzlichen *orbital polarisation* Term das magnetische Bahnmoment eher überschätzen [182]. So ergeben sich für das Bahnmoment eines Eisenatoms auf Ag(100) mit *orbital polarisation* Term theoretische Werte von bis zu  $2 \mu_B$  [182]. Wegen der Schwierigkeiten in der Berechnung des Bahnmoments ist es nicht verwunderlich, dass das gemessene Bahnmoment der auf Ni/Cu(100) deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster von den theoretischen Werten auf Ag(100) abweicht.

Ebensowenig wie sich aus einfachen geometrischen Betrachtungen und Analogien zu den für  $\text{Fe}_n$  auf Ag(100) berechneten Bahnmomenten eine Erklärung für die allgemein starke Variation der in Abbildung 7.12 rechts gezeigten Bahnmomente ergibt, lässt sich das besonders niedrige Bahnmoment des  $\text{Fe}_3$ -Clusters oder das außerordentlich hohe

Bahnmoment des  $\text{Fe}_6$ -Clusters auf Ni/Cu(100) erklären. Ein möglicher Ansatz wäre es, andere als die in Abbildung 7.9 betrachteten Strukturen theoretisch zu untersuchen. Denkbar wäre für  $\text{Fe}_3$  eine Dreiecksstruktur und für  $\text{Fe}_6$  etwa eine ringförmige Struktur. Hier sind Rechnungen wünschenswert, die bislang allerdings nicht vorliegen.

Die hohen magnetischen Bahnmomente der auf Ni/Cu(100) deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster deuten auf eine hohe magnetische Anisotropieenergie hin. Nach einer Faustregel [171] ist die Orientierung des Bahnmoments in derjenigen Richtung energetisch bevorzugt, in der es einen maximalen Wert annimmt. Die  $\text{Fe}_n$ -Cluster bevorzugen auf der Ag(100)-Oberfläche daher eine Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche [168, 171].



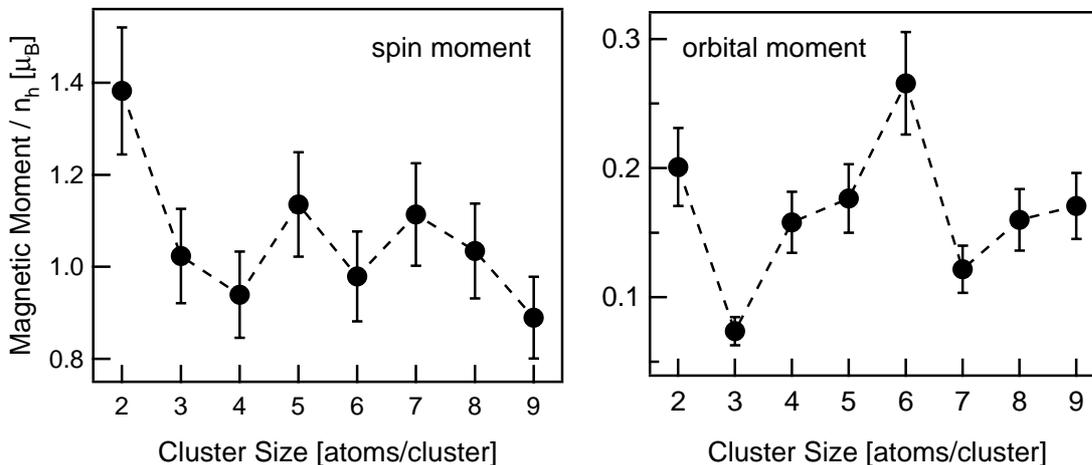
**Abbildung 8.3:** Magnetische Anisotropieenergie (links) und Anisotropie des magnetischen Bahnmoments (rechts) kleiner  $\text{Fe}_n$ -Cluster auf Ag(100) jeweils gegen das Bahnmoment aufgetragen [171].

Der auch in Abschnitt 3.2 diskutierte Zusammenhang zwischen Anisotropieenergie und magnetischem Bahnmoment wird in Abbildung 8.3 deutlich, in der links die magnetische Anisotropieenergie und rechts die Anisotropie des magnetischen Bahnmoments kleiner  $\text{Fe}_n$ -Cluster auf Ag(100) jeweils gegen das magnetische Bahnmoment aufgetragen sind. Mit zunehmendem Bahnmoment der deponierten Cluster nimmt sowohl die berechnete Anisotropieenergie als auch der Betrag der Anisotropie des Bahnmoments zu. Für die auf Ni/Cu(100) deponierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster sind also aufgrund ihrer hohen magnetischen Bahnmomente auch hohe magnetische Anisotropieenergien zu erwarten. Hohe magnetische Anisotropieenergien sind technologisch interessant, da eine stabile Ausrichtung magnetischer Momente die Grundlage für eine mögliche Anwendung magnetischer Nanostrukturen als Speichermedium ist. Mit steigender Anisotropieenergie erhöht sich auch die Temperatur, oberhalb derer Cluster und Nanostrukturen das in Abschnitt 2.2 vorgestellte superparamagnetische Verhalten zeigen.

Ähnlich wie zwischen Anisotropieenergie und der Anisotropie des Bahnmoments ist nach den Betrachtungen in Abschnitt 3.2 auch ein Zusammenhang zwischen  $\langle T_z \rangle$  und  $m_L$  zu erwarten. So wurde an dünnen Au/Co/Au-Schichtstrukturen [183] gezeigt, dass der Betrag von  $\langle T_z \rangle$  in Abhängigkeit von der Co-Schichtdicke einem qualitativ ähnlichen Verlauf folgt wie das Bahnmoment. Beide Größen nehmen mit ansteigender Schichtdicke ab. Ein entsprechender Zusammenhang findet sich auch bei selbstorganisierten  $Fe_n$ -Nanostrukturen [81] auf Au(111).

Da der Beitrag von  $\langle T_z \rangle$  zum magnetischen Spinmoment der deponierten  $Fe_n$ -Cluster nicht bekannt ist, können zum Zusammenhang zwischen  $\langle T_z \rangle$  und  $m_L$  keine klaren Aussagen getroffen werden. Sollte sich  $\langle T_z \rangle$  aber ähnlich wie  $m_L$  mit der Clustergröße ändern, dann wären, anders als für  $Fe_n$ -Cluster auf Ag(100) [168–171], bei  $Fe_n$  auf Ni/Cu(100) keine konstanten Spinmomente zu erwarten. Für  $Fe_4$ ,  $Fe_5$ ,  $Fe_8$  und  $Fe_9$  wäre der Beitrag von  $\langle T_z \rangle$  zu  $m_S$  zwar in etwa gleich; und da sich auch  $m_S + 7\langle T_z \rangle$  für diese Cluster nicht wesentlich voneinander unterscheidet, wäre folglich das Spinmoment dieser Cluster ähnlich. Abweichungen ergäben sich aber für  $Fe_3$ ,  $Fe_6$  und in geringerem Maße für  $Fe_7$ .

Für  $Fe_3$  wäre ein geringer Beitrag von  $\langle T_z \rangle$  zu  $m_S$  und damit ein hohes Spinmoment zu erwarten. Im Gegensatz dazu sollte  $Fe_6$  einen hohen Beitrag von  $\langle T_z \rangle$  zu  $m_S$  und damit ein geringes Spinmoment  $m_S$  besitzen. Der Beitrag von  $\langle T_z \rangle$  zu  $m_S$  sollte für  $Fe_7$  geringfügig unter dem von  $Fe_4$ ,  $Fe_5$ ,  $Fe_8$  und  $Fe_9$  liegen.



**Abbildung 8.4:** Spin- und Bahnmomente der  $Fe_n$ -Cluster auf Ni/Cu(100). Diskussion im Text.

Deponierte  $Fe_2$ -Cluster auf Ni/Cu(100) zeigen den größten Wert von  $m_S + 7\langle T_z \rangle$ ; das Bahnmoment liegt hier aber nur leicht über dem von  $Fe_4$ ,  $Fe_5$ ,  $Fe_8$  und  $Fe_9$ . Trotzdem muss  $Fe_2$  einen hohen  $\langle T_z \rangle$ -Wert besitzen, da ansonsten das magnetische „Spinmoment“  $m_S + 7\langle T_z \rangle$  von etwa  $1,4 \mu_B$  pro 3d-Lochzustand nicht zu erklären wäre.

Kleine massenseparierte Cluster könnten sich also zum einen im Hinblick auf den Zu-

sammenhang zwischen  $\langle T_z \rangle$  und  $m_L$  anders verhalten als dünne Schichten oder selbstorganisierte Nanostrukturen. Zum anderen wäre es möglich, dass die auf Ni/Cu(100) deponierten  $Fe_n$ -Cluster, anders als für  $Fe_n$  auf Ag(100) vorhergesagt, kein konstantes Spinmoment tragen. Genaue Aussagen können ohne Kenntnis von  $\langle T_z \rangle$  aber nicht getroffen werden.

Insgesamt zeigt sich also, dass die gemessenen magnetischen Eigenschaften der auf Ni/Cu(100) deponierten  $Fe_n$ -Cluster sowohl aus clusterspezifischen Eigenschaften als auch aus der Wechselwirkung mit der Unterlage resultieren. Aus der starken Änderung des magnetischen Bahnmoments mit der Clustergröße lässt sich jedoch schließen, dass auch im Fall einer starken Wechselwirkung mit der Unterlage die größenspezifischen Eigenschaften deponierter Cluster zum Tragen kommen. Mit jedem Atom, das dem Cluster hinzugefügt wird, ändern sich dessen magnetische Eigenschaften. Gleichzeitig ist besonders die ausgeprägte Abhängigkeit des magnetischen Bahnmoments von der Clustergröße ein deutliches Indiz dafür, dass die deponierten Cluster auch nach der Deposition massensepariert vorliegen.

### 8.3 Ausblick

Mit der vorhandenen Clusterdepositionsapparatur können massenseparierte Cluster auf Oberflächen spektroskopisch untersucht werden. Für eine vollständige Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften von deponierten Übergangsmetallclustern auf dem Ni/Cu(100)-Substrat fehlen allerdings wichtige Informationen. So könnte die Anzahl  $n_h$  der 3d-Lochzustände der Cluster über Röntgenabsorption bestimmt werden. Unter der Annahme einer uniaxialen Symmetrie wäre hierzu die Messung der Röntgenabsorption von linear polarisiertem Licht mit  $\vec{E}$ -Vektor senkrecht und parallel zur Probenoberfläche notwendig. Darüberhinaus müsste die Bedeckung sehr genau bestimmt werden, um eine geeignete Normierung auf die Zahl der absorbierenden Atome durchführen zu können.

Die Bestimmung des Beitrags von  $\langle T_z \rangle$  zum Spinmoment könnte über eine Messung des zirkularen magnetischen Röntgenschroismos an Clustern erfolgen, die parallel zur Oberfläche magnetisiert sind. Hierzu könnte die Dicke der Ni/Cu(100)-Unterlage soweit reduziert werden, dass die magnetische Vorzugsachse in der Schichtebene läge.

Rechnungen, die ebenfalls Aussagen über  $n_h$  oder die Struktur der Cluster treffen könnten, wären bei der Interpretation und dem Verständnis der experimentellen Daten hilfreich. Eine intensive Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von S. Blügel ist angestrebt.

Die Kombination des Clusterdepositionsexperiments mit einem Rastertunnelmikroskop würde eine direkte Beobachtung der deponierten Cluster erlauben. Fragen der Clu-

sterstruktur könnten damit geklärt werden. Ein solches Experiment ist allerdings sehr aufwendig. Die Realisierung würde einen Probentransfer der Cluster bei Flüssigheliumtemperatur voraussetzen. Die Arbeitsgruppe um W. Harbich hat jedoch gezeigt, dass ein solches Experiment möglich ist.

Die starke Wechselwirkung von Übergangsmetallclustern mit der Ni/Cu(100)-Unterlage beeinflusst das Verhalten der Cluster. Wünschenswert wäre es, die starke Cluster-Substrat-Wechselwirkung von der ferromagnetischen Kopplung der Cluster an das Substrat zu trennen. Ein möglicher Weg könnte hier mit dem Aufdampfen einer Kupferdeckschicht auf die Ni/Cu(100)-Unterlage beschränkt werden. Dies würde zusätzlich die senkrechte magnetische Vorzugsachse der Schicht verstärken. Eine weitere Möglichkeit könnte in dem Aufbringen einer Kohlenstoffdeckschicht etwa über Adsorption von Benzol oder Ethylen bestehen.

Eine Erweiterung des experimentellen Aufbaus um einen supraleitenden Magneten würde es allerdings erlauben, magnetische Momente von Clustern auch auf nichtmagnetischen Substraten zu untersuchen. So könnten etwa die theoretisch gut charakterisierten  $\text{Fe}_n$ -Cluster auf Ag(100) untersucht werden, um die theoretischen Vorhersagen und die Zuverlässigkeit entsprechender Rechnungen zu überprüfen.

Neben der Bestimmung magnetischer Spin- und Bahnmomente über eine Messung des XMCD könnten in einem von der Probe unabhängigen Magnetfeld auch magnetische Anisotropien bestimmt werden. Richtungsabhängige Messungen könnten darüber hinaus Aufschluss über  $\langle T_z \rangle$  geben. Auch die Aufnahme von Hysteresekurven und die Bestimmung leichter Achsen wäre in einem veränderlichen Magnetfeld möglich. Über eine temperaturabhängige Messung des XMCD ließen sich *blocking*-Temperaturen kleiner Cluster ermitteln. Die Verwendung einer schwachwechselwirkenden Unterlage würde die starke elektronische Ankopplung der Cluster, wie sie etwa bei  $\text{Fe}_n$ -Clustern auf dem Ni/Cu(100)-Substrat vorliegt, abschwächen.

Cluster aus 3d-Übergangsmetallen, die als Festkörper keine oder eine antiferromagnetische Ordnung zeigen, könnten ebenso untersucht werden wie Cluster aus 4d-, 5d- und 4f-Metallen. Für einige dieser Elemente wird eine ferromagnetische Ordnung erwartet. Erste Schritte in diese Richtung sind mit der XMCD-Spektroskopie von  $\text{Cr}_n$ - und  $\text{Ru}_n$ -Clustern bereits unternommen worden und auch für die nächste Zukunft geplant. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die Frage, wie sich kleine Cluster aus antiferromagnetischen Elementen verhalten. Auch bei antiferromagnetischer Kopplung der Einzelatome müssten zumindest Cluster mit einer ungeraden Anzahl von Atomen ein magnetisches Nettomoment aufweisen, sofern die Cluster keine nichtkollinearen Spinstrukturen annehmen.

Mit der Inbetriebnahme der Freien Elektronenlaser TESLA bzw. TESLA-TF wird eine Untersuchung massenseparierter Clusterionen im freien Strahl möglich. Momen-

tan scheitert ein solches Experiment an einem zu geringen massenseparierten Clusterfluss, der einen höheren als den an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation verfügbaren Photonenfluss erfordert. In Verbindung mit dem zu erwartenden hohen Photonenfluss bietet die Zeitstruktur einer solchen Röntgenquelle die Möglichkeit, zeitaufgelöste Messungen etwa zur Magnetisierungsdynamik durchzuführen.



# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die magnetischen Spin- und Bahnmomente massenseparierter deponierter Eisencluster untersucht. Die Bestimmung dieser Momente erfolgte über eine Messung des zirkularen magnetischen Röntgenschwächungs der Cluster. Damit erweitern die hier vorgestellten Messungen die Ergebnisse bisheriger XMCD-Untersuchungen an deponierten bzw. selbstorganisierten Eisennanoclustern sowie die Ergebnisse von Stern-Gerlach-Experimenten an freien Clusterstrahlen. Im Gegensatz zu den früheren Experimenten an deponierten Nanoclustern handelt es sich in dieser Arbeit um Experimente an *massenseparierten* kleinen Clustern, an denen die Größenabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften auf atomarer Ebene untersucht werden kann.

Um Cluster erfolgreich zu deponieren, sind massenseparierte Clusterstromdichten in einer Größenordnung von  $0,1\text{--}1\text{ nA}\cdot\text{mm}^{-2}$  erforderlich. Die im Rahmen dieser Arbeit verbesserte Clusterquelle liefert kleine Clusterionen im Größenbereich von 1–25 Atomen pro Cluster. Die Leistungsfähigkeit der Clusterquelle kann mit Massenspektren kleiner Übergangsmetallcluster eindrucksvoll demonstriert werden.

Die Deposition der massenseparierten Eisencluster erfolgte auf einem Ni/Cu(100)-Substrat. Diese Unterlage wurde vor jeder Clusterdeposition unter Ultrahochvakuumbedingungen präpariert und senkrecht zur Oberfläche remanent magnetisiert. Eine Charakterisierung der Cu(100)-Oberfläche fand mittels LEED, TPD, AES und XAS statt. Die Oberflächenbeschaffenheit, Schichtdicke und Magnetisierung der *in situ* präparierten Ni/Cu(100)-Schichten wurde mit TPD, XAS und XMCD untersucht. Die über XMCD bestimmten magnetischen Momente der Ni/Cu(100)-Schicht stimmen gut mit Literaturwerten überein, auch wenn sich eine leichte Schichtdickenabhängigkeit der Magnetisierung zeigt, die auf tendenziell zu dicke Schichten hinweist.

Die fragmentationsfreie Deposition der Cluster auf Ni/Cu(100) fand unter *soft landing*-Bedingungen statt. Hierzu wurde der mit flüssigem Helium gekühlte Substratkristall vor der Clusterdeposition bei Temperaturen unterhalb von 20 K mit Argonmultilag bedeckt. Über XAS an der Argon 2p-Kante wurde die Dicke der Argonschichten nach erfolgter Clusterdeposition abgeschätzt. Die Technik der zerstörungsfreien Clusterdeposition wurde auch bei vorbereitenden Messungen an deponierten

Chrom-, Eisen-, und Nickelclustern angewandt. In diesen Vorstudien wurde gezeigt, dass mit *soft landing*-Bedingungen eine Fragmentation der Cluster bei der Deposition erfolgreich unterdrückt werden kann.

In vorbereitenden Messungen wurde darüber hinaus die Wechselwirkung der deponierten Cluster mit der Unterlage sowie die chemische Reaktivität der Cluster untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass Eisen- und Nickelcluster im Gegensatz zu Chromclustern unter UHV-Bedingungen unempfindlich gegen eine Oxidation sind. Untersuchungen zur thermischen Mobilität der Cluster wurden ebenfalls durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bei Probertemperaturen von etwa 20 K eine Diffusion der Cluster auf dem Substrat verhindert wird. Stufenweises Tempern der Probe führt dagegen zu einer Agglomeration der Cluster, die in Röntgenabsorptionsspektren verfolgt werden kann.

Insgesamt kann also davon ausgegangen werden, dass bei einer Clusterdeposition unter *soft landing*-Bedingungen im UHV und anschließender Spektroskopie bei tiefen Temperaturen tatsächlich die Eigenschaften massenseparierter Cluster auf einer wohldefinierten Oberfläche bestimmt werden können.

Die magnetischen Eigenschaften massenseparierter Fe<sub>2</sub>–Fe<sub>9</sub>-Cluster wurden am Synchrotronstrahlrohr UE56/1-PGM bei BESSY II untersucht. Aus den XMCD-Spektren der deponierten Eisencluster lässt sich auf eine ferromagnetische Kopplung der Cluster an das Ni/Cu(100)-Substrat schließen. Dies ist im Einklang mit entsprechenden Untersuchungen ultradünner Eisenschichten auf Ni/Cu(100). Die Magnetisierungsrichtung der Ni/Cu(100)-Unterlage bestimmt die magnetische Ausrichtung der Cluster.

Bei der Auswertung der XMCD-Spektren zeigt sich eine starke Variation des Verhältnisses von Bahn- zu Spinmoment der deponierten Eisencluster. Dieses Verhältnis ist unabhängig von der Normierung der Spektren, dem Magnetisierungsgrad der Unterlage, der Anzahl der 3d-Lochzustände der Cluster sowie von dem Polarisationsgrad der anregenden Synchrotronstrahlung und kann daher vergleichsweise genau bestimmt werden.

Die Anwendung von XMCD-Summenregeln ergibt die magnetischen Spin- und Bahnmomente der Cluster pro 3d-Lochzustand. Die nicht vollständige Ausrichtung der Unterlage wurde bei der Bestimmung magnetischer Momente für die Eisencluster entsprechend berücksichtigt. Die beobachtete starke Variation des Verhältnisses von Bahn- zu Spinmomenten der Cluster kann durch eine deutliche Größenabhängigkeit des magnetischen Bahnmoments erklärt werden. Im Gegensatz zu den Bahnmomenten beträgt die Schwankungsbreite der magnetischen Spinmomente lediglich etwa 10–15%. Eine Ausnahmestellung nimmt hier der Fe<sub>2</sub>-Cluster ein, der das höchste Spinmoment aller deponierten Eisencluster trägt.

Die XMCD-Spinsummenregel erlaubt in der verwendeten Messgeometrie keine Trennung des magnetischen Spinmoments und des Dipolterms  $\mu_B/\hbar \langle T_z \rangle$ . Aus Spinmo-

---

menten, die teilweise deutlich mehr als  $1 \mu_B$  pro 3d-Lochzustand betragen, lässt sich aber eine Untergrenze für  $\mu_B/\hbar \langle T_z \rangle$  abschätzen. Die so erhaltenen Dipolterme stimmen in der Größenordnung mit denen von Oberflächen und Nanostrukturen überein. Der größte Wert ergibt sich auch hier für den kleinsten deponierten Cluster.

Neben der Bestimmung von magnetischen Bahn- und Spinmomenten *pro 3d-Lochzustand* wurde auch eine Abschätzung der Momente *pro Atom* gegeben. Hierbei wurde für alle deponierten Cluster die gleiche Anzahl von 3d-Löchern und ein gleicher Anteil des Dipolterms  $\mu_B/\hbar \langle T_z \rangle$  am gemessenen Spinmoment angenommen. Sowohl die Bahn- als auch die Spinmomente der deponierten Eisencluster sind im Vergleich zu den Festkörperwerten deutlich erhöht. Mit zunehmender Clustergröße nimmt der Betrag des Spinmoments tendenziell ab.

Eisen-Nickel-Legierungen zeigen magnetische Spinmomente, die denen der deponierten Cluster ähneln. Hier können die erhöhten magnetischen Momente über ein nahezu vollständig gefülltes Majoritätsband erklärt werden. Ein ähnlicher Effekt kann aufgrund der starken Wechselwirkung mit der Ni/Cu(100)-Unterlage auch für die deponierten Eisencluster erwartet werden.

Im Vergleich mit theoretischen Vorhersagen der magnetischen Spinmomente kleiner Eisencluster auf Ag(100) ergeben sich für die auf Ni/Cu(100) deponierten Cluster allerdings geringere Spinmomente, die sich in einem einfachen geometrischen Modell durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten des Ag(100)- und des Ni/Cu(100)-Substrats erklären lassen. Der geringere Nächstnachbarabstand der auf Ni/Cu(100) deponierten Cluster führt in diesem Bild zu einem höheren Überlapp der d-Orbitale und damit zu reduzierten Spinmomenten.

Im gleichen Bild werden für Eisencluster auf Ni/Cu(100) auch geringere magnetische Bahnmomente als auf Ag(100) erwartet. Tatsächlich sind die Bahnmomente gegenüber den theoretischen Vorhersagen jedoch erhöht. Eine mögliche Erklärung könnte in der Schwierigkeit liegen, genaue theoretische Vorhersagen für Bahnmomente zu treffen.

Über einfache geometrische Betrachtungen lassen sich die starken Variationen des magnetischen Bahnmoments nicht erklären. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die in einem einfachen geometrischen Bild betrachteten Clusterstrukturen nicht den tatsächlich auf der Oberfläche vorliegenden Strukturen entsprechen. Hier wären ergänzende STM-Experimente oder Rechnungen zu Clusterstrukturen und magnetischen Momenten hilfreich. Wünschenswert wäre auch eine theoretische oder experimentelle Bestimmung der Anzahl der 3d-Lochzustände, um verlässliche Werte der magnetischen Momente pro Atom zu erhalten.

Aus den hohen Bahnmomenten der deponierten Cluster kann auf einen hohen Erwartungswert von  $\mu_B/\hbar \langle T_z \rangle$  und eine hohe magnetische Anisotropieenergie der Eisencluster geschlossen werden. Bei einer Abschätzung von  $\mu_B/\hbar \langle T_z \rangle$  über eine Korrelation mit  $m_L$  ergibt sich für die reinen Spinmomente eine deutliche Variation mit der Clu-

stergröße. Dies steht im Gegensatz zu berechneten Spinmomenten kleiner Eisencluster auf Ag(100).

Besonders die Variation des magnetischen Bahnmoments mit der Clustergröße ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass trotz der starken Wechselwirkung der Eisencluster mit der Ni/Cu(100)-Unterlage clusterspezifische Eigenschaften erhalten bleiben.

Insgesamt zeigen die auf Ni/Cu(100) deponierten Eisencluster also magnetische Eigenschaften, die sowohl auf spezifische Änderungen der magnetischen Momente mit der Clustergröße als auch auf eine starke Wechselwirkung der Cluster mit der Unterlage hindeuten. Die clustergrößenabhängigen Variationen der magnetischen Momente sind durch den Kontakt mit der Unterlage modifiziert.

## Anhang A

# Massenspektren kleiner Clusterionen

Ein Massenspektrum positiv geladener Eisenclusterionen wurde bereits in Abschnitt 1.1 gezeigt. Hier folgen weitere Massenspektren kleiner Nickel-, Chrom-, Cobalt-, Silber-, Kupfer- und Manganclusterkationen. Die Spektren wurden jeweils auf einer Detektorfläche von etwa  $3 \text{ mm}^2$  aufgenommen.

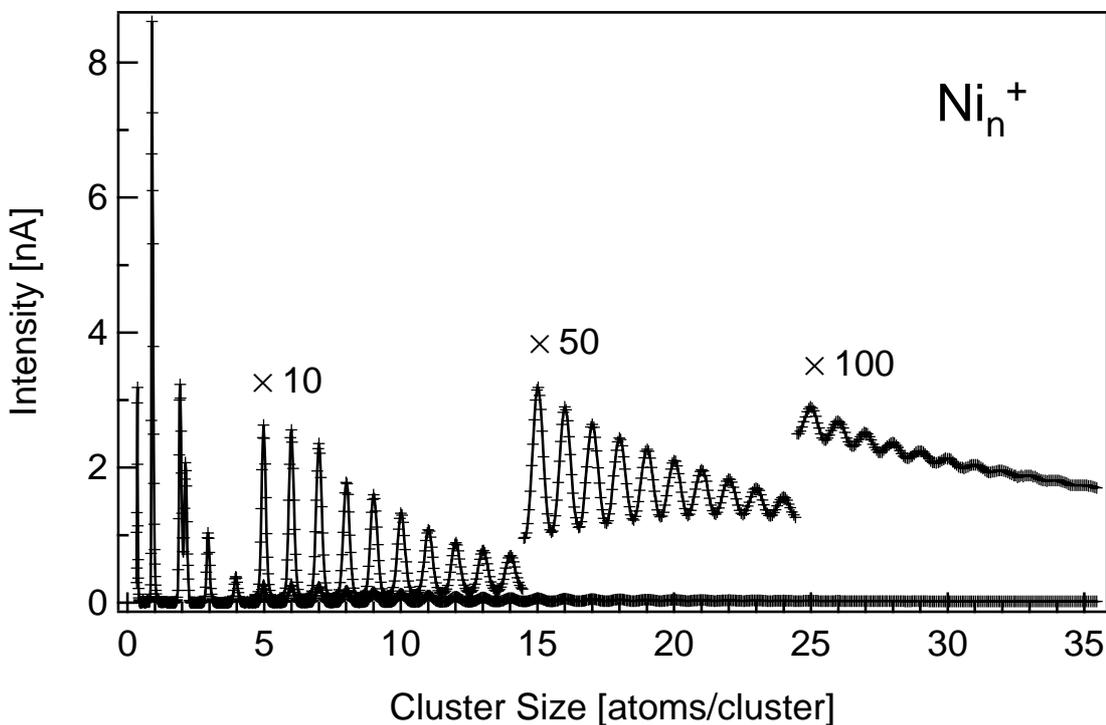


Abbildung A.1: Massenspektrum kleiner  $\text{Ni}_n^+$ -Cluster

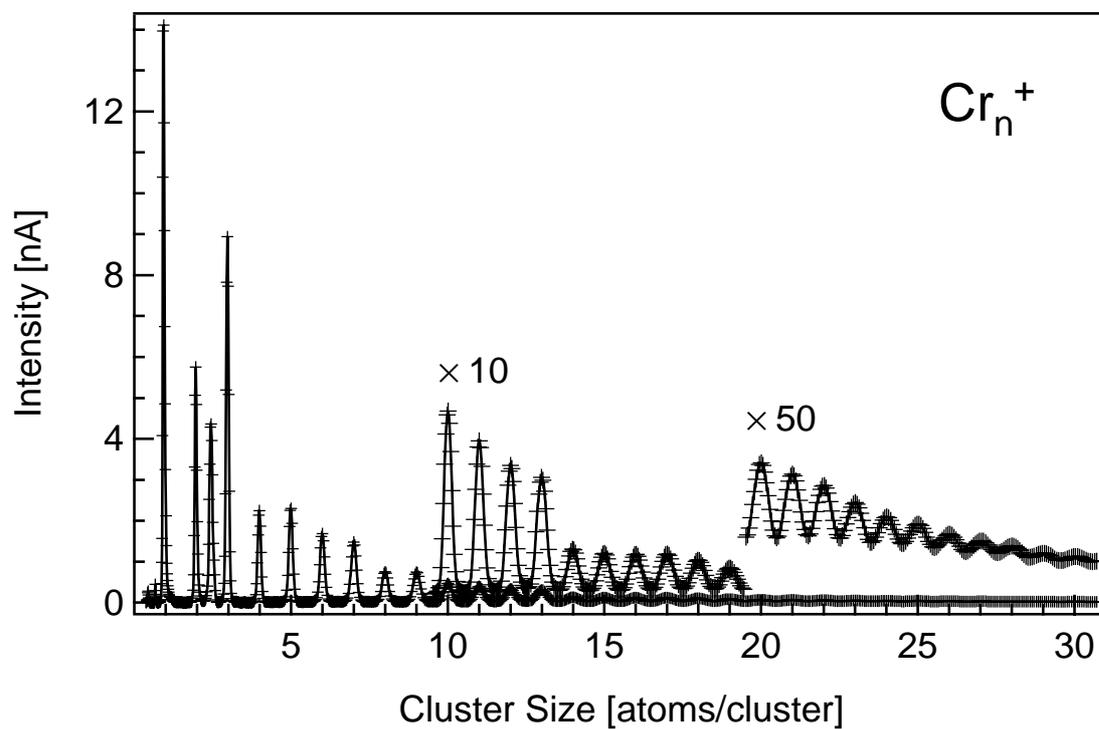


Abbildung A.2: Massenspektrum kleiner  $\text{Cr}_n^+$ -Cluster

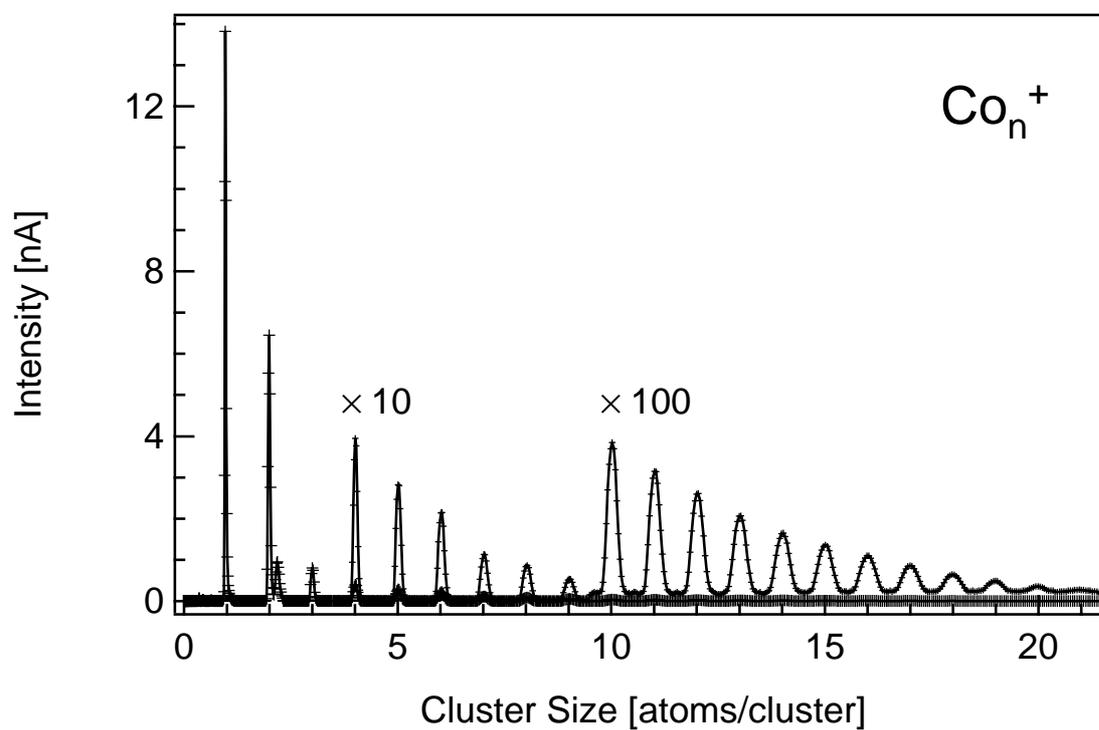


Abbildung A.3: Massenspektrum kleiner  $\text{Co}_n^+$ -Cluster

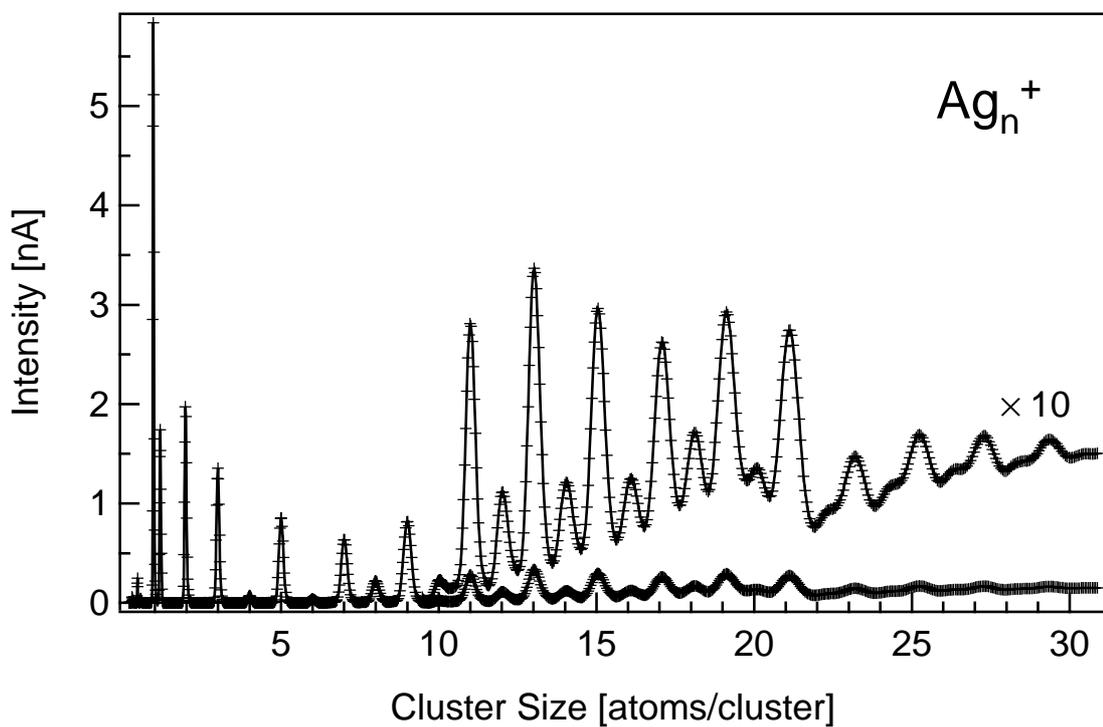


Abbildung A.4: Massenspektrum kleiner  $Ag_n^+$ -Cluster

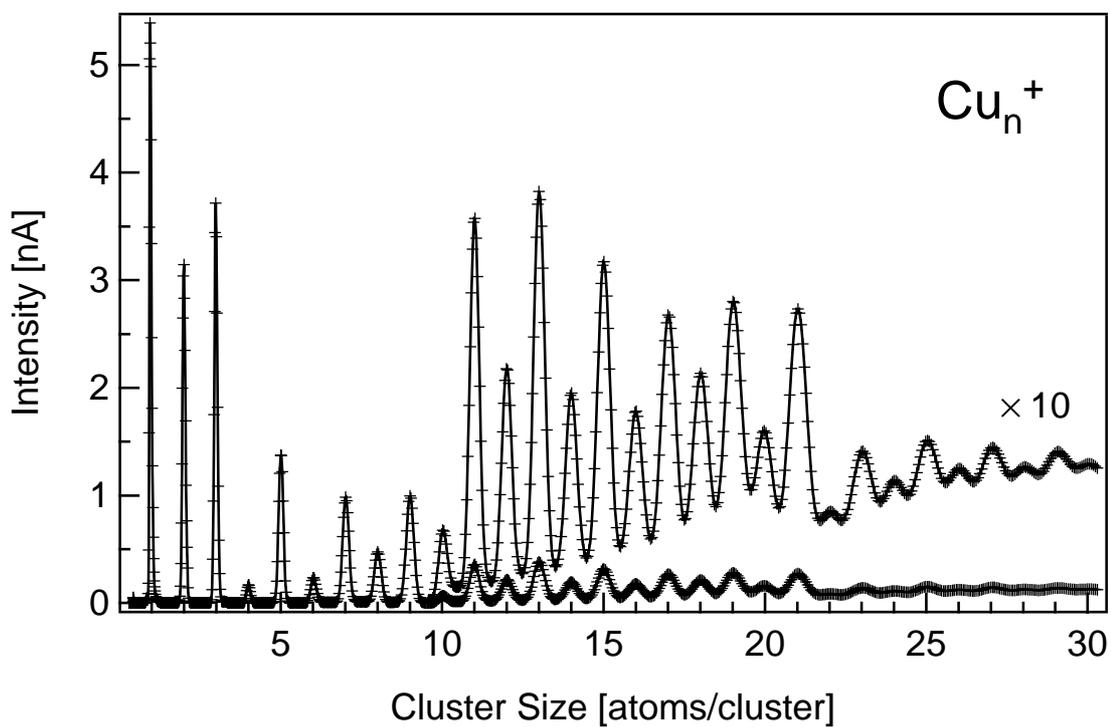


Abbildung A.5: Massenspektrum kleiner  $Cu_n^+$ -Cluster

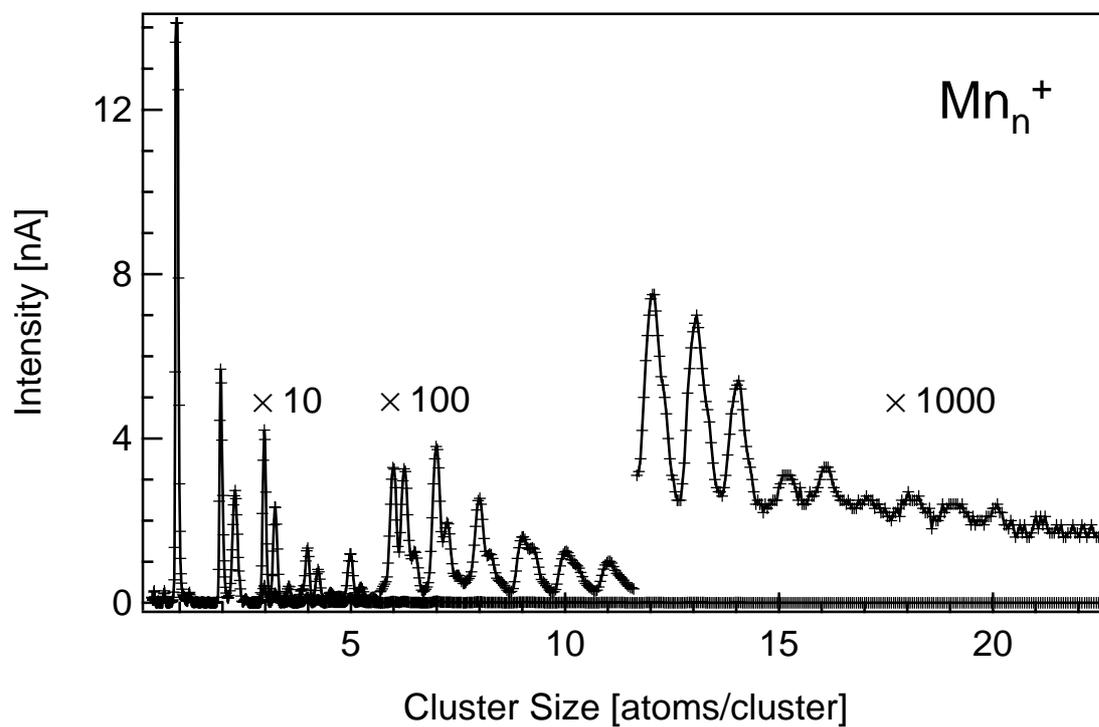


Abbildung A.6: Massenspektrum kleiner  $Mn_n^+$ -Cluster

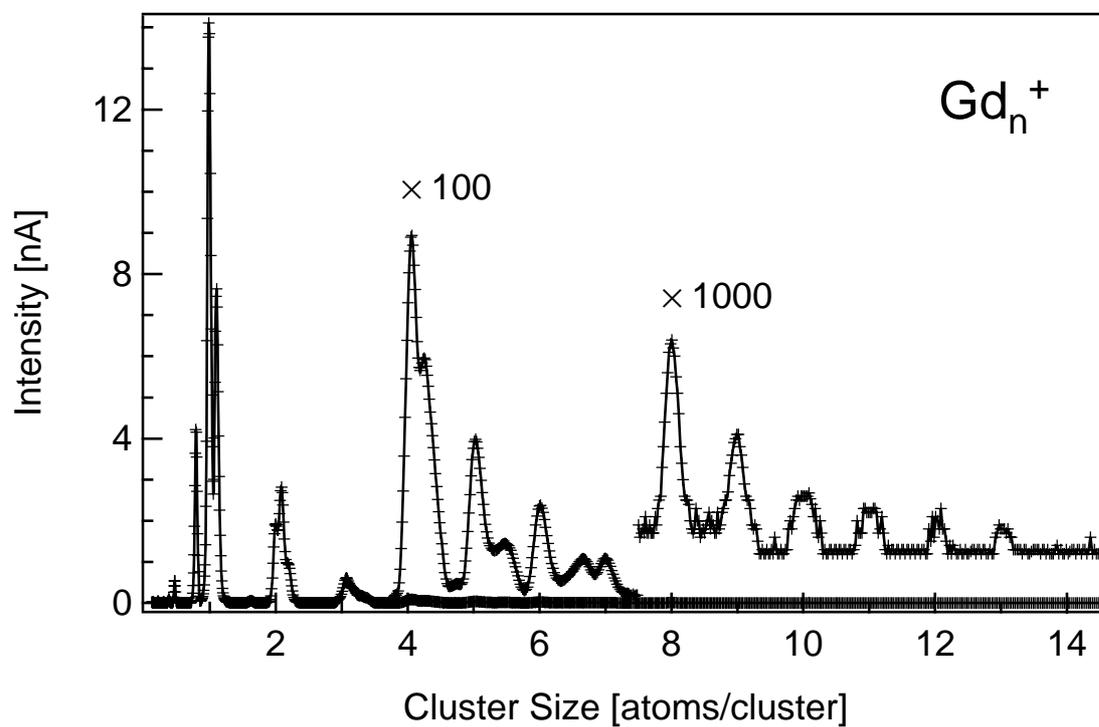


Abbildung A.7: Massenspektrum kleiner  $Gd_n^+$ -Cluster

# Abkürzungen

AES	Augerelektronenspektroskopie
BESSY II	Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.)
DOS	Density of States
ELETTRA	Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation (Sincrotrone Trieste S.c.p.A.)
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LD	Linearer Dichroismus
LMDAD	Linear Magnetic Dichroism in the Angular Distribution
MCP	Multichannel Plate
ML	Monolage
MSP	Microsphere Plate
NEXAFS	Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure
PEY	Partial Electron Yield
PMA	Perpendicular Magnetic Anisotropy
TESLA	Tera Electron Volt Energy Superconducting Linear Accelerator
TESLA-TF	TESLA Test Facility
TEY	Total Electron Yield
TPD	Thermodesorptionsspektroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy
XMCD	X-Ray Magnetic Circular Dichroism



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der UHV-Clusterdepositionsapparatur . . . . .	16
1.2	Sputterkanone . . . . .	17
1.3	Clusterstrahlmonitor . . . . .	18
1.4	Manipulator . . . . .	21
1.5	$\text{Fe}_n^+$ -Massenspektrum . . . . .	22
1.6	Prinzip des Partial Yield Elektronendetektors . . . . .	24
1.7	Clusterausbeute und Ionisationswahrscheinlichkeit . . . . .	27
1.8	Clusterausbeute und Ionisationswahrscheinlichkeit . . . . .	28
1.9	Augerprozess . . . . .	31
2.1	Magnetische Momente freier $\text{Fe}_n$ -Cluster . . . . .	40
2.2	Berechnete magnetische Momente freier $\text{Fe}_n$ -Cluster . . . . .	41
2.3	Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments freier $\text{Fe}_n$ -Cluster . . . . .	42
2.4	magnetische Momente deponierter $\text{Fe}_n$ -Nanocluster . . . . .	43
2.5	Eisen auf Au(111) und Cu(111) I. . . . .	45
2.6	Ni/Cu(100) . . . . .	48
2.7	Anisotropiebeiträge in Ni/Cu(100) . . . . .	49
3.1	Fe-Röntgenabsorption . . . . .	52
3.2	Röntgenabsorption . . . . .	53
3.3	Prinzip des zirkularen magnetischen Röntgendichroismus . . . . .	54

3.4	Fano-Effekt . . . . .	55
3.5	Sensitivität des XMCD auf Bahnmagnetismus . . . . .	55
3.6	Wahrscheinlichkeitsverteilungen $ Y_{lm}(\vartheta, \varphi) ^2$ . . . . .	60
4.1	Probenpräparation I. . . . .	66
4.2	Argon-Thermodesorptionsspektrum der sauberen Cu(100)-Oberfläche . . . . .	67
4.3	Probenpräparation II. . . . .	68
4.4	Fe <sub>7</sub> -Deposition . . . . .	69
5.1	Probenpräparation III. . . . .	72
5.2	Cr <sub>4</sub> -Deposition . . . . .	73
5.3	Cr <sub>n</sub> auf (1×1)O/Ru(001) . . . . .	75
5.4	Cr <sub>3</sub> und Cr <sub>7</sub> auf (1×1)O/Ru(001) . . . . .	76
5.5	Cr <sub>n</sub> auf (1×1)O/Ru(001) nach Sauerstoffdosierung . . . . .	77
5.6	Cr <sub>n</sub> auf Ru(001) wie deponiert . . . . .	78
5.7	Cr <sub>7</sub> und Cr <sub>10</sub> . . . . .	80
5.8	Cr <sub>3</sub> auf Ru(001) . . . . .	81
5.9	Cr <sub>n</sub> auf Ru(001) nach Heizen auf 800 K . . . . .	82
5.10	Cr <sub>n</sub> auf Ru(001) nach O <sub>2</sub> -Dosierung . . . . .	84
6.1	Messprinzip . . . . .	86
6.2	Rohdaten der Fe <sub>7</sub> -Röntgenabsorption . . . . .	89
6.3	Normierte Fe <sub>7</sub> -Röntgenabsorption . . . . .	90
6.4	Fe <sub>7</sub> XMCD-Asymmetrie . . . . .	91
6.5	Fe <sub>8</sub> -Summenspektrum (XAS) . . . . .	92
6.6	Polarisationsabhängige Ni/Cu(100) Röntgenabsorption . . . . .	94
6.7	Ni/Cu(100)XMCD-Asymmetrie . . . . .	95
6.8	Normierte Ni/Cu(100) XMCD-Asymmetrien . . . . .	96

6.9	Verhältnis der $L_2$ - zu $L_3$ -Asymmetrien von Ni/Cu(100) . . . . .	97
6.10	Magnetische Momente der Ni/Cu(100)-Schichten . . . . .	98
6.11	Cu(100)- und Ni/Cu(100)-Röntgenabsorption . . . . .	100
6.12	Ni/Cu(100)-Schichtdicke PEY und TEY . . . . .	102
6.13	Ni/Cu(100)-Schichtdicke TEY und PEY . . . . .	103
6.14	Ni/Cu(100)-Schichtdicke und Magnetisierung gegen Clustergröße . . . .	104
6.15	Ni/Cu(100)-Moment gegen Schichtdicke I . . . . .	105
6.16	Ni/Cu(100)-Moment gegen Schichtdicke III . . . . .	106
7.1	Asymmetrie von $Fe_7$ und Ni/Cu(100)im Vergleich . . . . .	110
7.2	$m_L / m_S$ der $Fe_n$ -Cluster . . . . .	111
7.3	Normierte $Fe_n$ XMCD-Asymmetrien . . . . .	113
7.4	Spin-, Bahn- und Gesamtmomente der $Fe_n$ -Cluster . . . . .	115
7.5	Vergleich der magnetischen Momente von $Fe_n$ und Ni/Cu(100) . . . . .	117
7.6	Magnetisches Moment der $Fe_n$ -Cluster mit und ohne Korrektur . . . . .	118
7.7	Normierte magnetische Momente der $Fe_n$ -Cluster . . . . .	119
7.8	Vergleich von $m_L$ und $m_S$ für $Fe_n$ . . . . .	121
7.9	Mögliche fcc-Strukturen von $Fe_n$ -Clustern auf Ni/Cu(100) . . . . .	122
7.10	magnetisches Moment und Koordinationszahl . . . . .	123
7.11	Magnetische Momente der $Fe_n$ -Cluster pro Atom . . . . .	125
7.12	Bandbreiten der magnetischen Spin- und Bahnmomente $Fe_n$ -Cluster . .	126
8.1	$m_L$ und $m_S$ für $Co_n$ auf Pd(111) . . . . .	128
8.2	Zustandsdichte der Majoritäts- und Minoritätselektronen an den Eisenatomen einer NiFe <sub>3</sub> -Legierung . . . . .	131
8.3	Magnetische Anisotropieenergie . . . . .	133
8.4	Spin- und Bahnmomente der $Fe_n$ -Cluster auf Ni/Cu(100) . . . . .	134
A.1	$Ni_n^+$ -Massenspektrum . . . . .	143

A.2	Cr <sub>n</sub> <sup>+</sup> -Massenspektrum . . . . .	144
A.3	Co <sub>n</sub> <sup>+</sup> -Massenspektrum . . . . .	144
A.4	Ag <sub>n</sub> <sup>+</sup> -Massenspektrum . . . . .	145
A.5	Cu <sub>n</sub> <sup>+</sup> -Massenspektrum . . . . .	145
A.6	Mn <sub>n</sub> <sup>+</sup> -Massenspektrum . . . . .	146
A.7	Gd <sub>n</sub> <sup>+</sup> -Massenspektrum . . . . .	146

# Tabellenverzeichnis

1.1	Retardierungsspannungen . . . . .	26
1.2	Eigenschaften der Synchrotronstrahlrohre . . . . .	33
2.1	magnetische Momente der 3d-Übergangsmetalle . . . . .	36
2.2	Wechselwirkungen und charakteristische Energien in 3d-Übergangsmetallen . . . . .	37
2.3	magnetokristalline Anisotropieenergie . . . . .	47
4.1	Depositionszeit der Cluster auf Cu(100), Ni(100) und Ru(001) . . . . .	69
4.2	Fe <sub>n</sub> Depositionsparameter . . . . .	70
5.1	Cr <sub>n</sub> Depositionsparameter . . . . .	74
6.1	Energieintervalle und Polarisationen der Röntgenabsorptionsspektren . . . . .	87
6.2	Integrationsgrenzen . . . . .	93
6.3	L <sub>3</sub> -Asymmetrien der Ni/Cu(100)-Schichten . . . . .	96
6.4	A <sub>3</sub> , A <sub>2</sub> und A <sub>iso</sub> für Ni/Cu(100) . . . . .	99
6.5	magnetische Momente der Ni/Cu(100)-Schichten . . . . .	99
7.1	m <sub>L</sub> / m <sub>S</sub> der Fe <sub>n</sub> -Cluster . . . . .	111
7.2	Werte der Integrale A <sub>3</sub> , A <sub>2</sub> und A <sub>iso</sub> . . . . .	114
7.3	Magnetische Momente von Fe <sub>2</sub> -Fe <sub>9</sub> . . . . .	120
7.4	Untergrenzen für $\langle T_z \rangle$ . . . . .	120

7.5	Theoretische magnetische Bahn- und Spinmomente von $\text{Fe}_n$ auf $\text{Ag}(100)$	123
7.6	$\text{NiFe}_3$ -Legierung . . . . .	124
7.7	Bandbreiten den normierten magnetischen Momente der $\text{Fe}_n$ -Cluster pro Atom . . . . .	126
8.1	$m_S$ der $\text{Fe}_n$ -Cluster im Vergleich mit theoretischen Werten . . . . .	129

# Literaturverzeichnis

- [1] *Magnetische Schichtsysteme in Forschung und Anwendung*, Vol. 2 of *Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Materie und Material*, edited by R. Hölzle (Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Festkörperforschung, Jülich, 1999), and references therein.
- [2] K. Wildberger, V. S. Stepanyuk, P. Lang, R. Zeller, and P. H. Dederichs, *Magnetic Nanostructures: 4d Clusters on Ag(001)*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 509 (1995).
- [3] H.-U. Ehrke, Dissertation, Technische Universität München, 2000.
- [4] A. Achleitner, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1998.
- [5] J. T. Lau, A. Achleitner, and W. Wurth, *X-Ray Absorption Spectroscopy of Size-selected, Deposited Small Chromium Clusters*, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 269 (2000).
- [6] J. T. Lau, A. Achleitner, and W. Wurth, *Electronic and Geometric Structure of Chromium Clusters Deposited onto Ru(001) Studied by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy*, *Surf. Sci.* **467**, 834 (2000).
- [7] J. T. Lau, A. Föhlisch, R. Nietubyc, M. Reif, and W. Wurth, *Size Dependent Magnetism of Deposited Small Iron Clusters Studied by X-Ray Magnetic Circular Dichroism*, submitted for publication.
- [8] A. Achleitner, J. T. Lau, and W. Wurth, *X-ray Absorption Spectroscopy of Small Ni Clusters Deposited on Ru(001)*, in Vorbereitung.
- [9] W. O. Hofer, in *Sputtering by Particle Bombardment III*, Vol. 64 of *Topics in Applied Physics*, edited by R. Behrisch and K. Wittmaack (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1991), Chap. 2, pp. 15–90.
- [10] C. Staudt, R. Heinrich, and A. Wucher, *Formation of Large Clusters During Sputtering of Silver*, *Nucl. Instr. and Meth. B* **164–165**, 677 (2000).
- [11] A. Wucher, M. Wahl, and H. Oechsner, *The Mass Distribution of Sputtered Metal Clusters*, *Nucl. Instr. and Meth. B* **83**, 73 (1993).

- [12] *Practical Surface Analysis*, 2nd ed., edited by D. Briggs and M. P. Seah (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1996), Vol. 1.
- [13] C. Staudt, R. Heinrich, P. Mazarov, A. Wucher, V. I. Tugushev, and N. K. Dzhemilev, *On the Temperature Dependence of Sputtered Cluster Yields*, Nucl. Instr. and Meth. B **164–165**, 715 (2000).
- [14] A. Wucher, N. K. Dzhemilev, I. V. Veryovkin, and S. V. Verkhoturov, *Fragmentation Lifetimes and the Internal Energy of Sputtered Clusters*, Nucl. Instr. and Meth. B **149**, 285 (1999).
- [15] A. Wucher and M. Wahl, *The Formation of Clusters During Ion Induced Sputtering of Metals*, Nucl. Instr. and Meth. B **115**, 581 (1996).
- [16] A. Wucher and B. J. Garrison, *Unimolecular Decomposition in the Sputtering of Metal Clusters*, Phys. Rev. B **46**, 4855 (1992).
- [17] H. M. Urbassek, *Molecular-Dynamics Simulation of Sputtering*, Nucl. Instr. and Meth. B **122**, 427 (1997).
- [18] A. Wucher, A. D. Bekkerman, N. K. Dzhemilev, S. V. Verkhoturov, and I. Veryovkin, *Internal Energy of Sputtered Clusters: The Influence of Bombarding Conditions*, Nucl. Instr. and Meth. B **140**, 311 (1998).
- [19] G. Vandoni, C. Félix, and C. Massobrio, *Molecular-dynamics Study of Collision, Implantation, and Fragmentation of Ag<sub>7</sub> on Pd(100)*, Phys. Rev. B **54**, 1553 (1996).
- [20] B. Nacer, C. Massobrio, and C. Félix, *Deposition of Metallic Clusters on a Metallic Surface at Zero Initial Kinetic Energy: Evidence for Implantation and Site Exchanges*, Phys. Rev. B **56**, 10590 (1997).
- [21] S. Fedrigo, W. Harbich, and J. Buttet, *Soft Landing and Fragmentation of Small Clusters Deposited in Noble-gas Films*, Phys. Rev. B **58**, 7428 (1998).
- [22] K. Bromann, H. Brune, C. Félix, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet, and K. Kern, *Hard and Soft Landing of Mass Selected Ag Clusters on Pt(111)*, Surf. Sci. **377–379**, 1051 (1997).
- [23] K. Bromann, C. Félix, H. Brune, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet, and K. Kern, *Controlled Deposition of Size-Selected Silver Nanoclusters*, Science **274**, 956 (1996).
- [24] H.-P. Cheng and U. Landman, *Controlled Deposition, Soft Landing, and Glass Formation in Nanocluster-Surface Collisions*, Science **260**, 1304 (1993).

- [25] H.-P. Cheng and U. Landman, *Controlled Deposition and Glassification of Copper Nanoclusters*, J. Phys. Chem. **98**, 3527 (1994).
- [26] R. Schaub, H. Jödicke, F. Brunet, R. Monot, J. Buttet, and W. Harbich, *Decorated Ag<sub>19</sub> on Pt(111) or the “Rare Gas Necklace”*, Phys. Rev. Lett. **86**, 3590 (2001).
- [27] S. Messerli, S. Schintke, K. Morgenstern, A. Sanchez, U. Heiz, and W.-D. Schneider, *Imaging Size-Selected Silicon Clusters with a Low Temperature Scanning Tunneling Microscope*, Surf. Sci. **465**, 331 (2000).
- [28] F. M. F. de Groot, *X-ray Absorption and Dichroism of Transition Metals and their Compounds*, J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. **67**, 529 (1994).
- [29] R. Nakajima, J. Stöhr, and Y. U. Idzerda, *Electron-yield Saturation Effects in L-edge X-ray Magnetic Circular Dichroism Spectra of Fe, Co, and Ni*, Phys. Rev. B **59**, 6421 (1999).
- [30] M. R. Weiss, R. Follath, K. J. S. Sawhney, F. Senf, J. Bahrtdt, W. Frentrup, A. Gaupp, S. Sasaki, M. Scheer, H.-C. Mertins, D. Abramson, F. Schäfers, W. Kuch, and W. Mahler, *The Elliptically Polarised Undulator Beamlines at BESSY II*, Nucl. Instr. and Meth. A **467–468**, 449 (2001).
- [31] F. Senf, F. Eggenstein, U. Flechsig, R. Follath, S. Hartlaub, H. Lammert, T. Noll, J. S. Schmidt, G. Reichardt, O. Schwarzkopf, T. Zeschke, and W. Gudat, *Performance of the First Undulator Beamline U49/1-SGM at BESSY II*, Nucl. Instr. and Meth. A **467–486**, 474 (2001).
- [32] C. Jung, F. Eggenstein, S. Hartlaub, R. Follath, J. S. Schmidt, F. Senf, M. R. Weiss, T. Zeschke, and W. Gudat, *First Results of the Soft X-ray Microfocus Beamline U41-PGM*, Nucl. Instr. and Meth. A **467–468**, 485 (2001).
- [33] A. Derossi, F. Lama, M. Piacentini, T. Prosperi, and N. Zema, *High Flux and High Resolution Beamline for Elliptically Polarised Radiation in the Vacuum Ultraviolet and Soft X-ray Regions*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 1718 (1995).
- [34] G. Margaritondo, *A Primer in Synchrotron Radiation: Everything You Wanted to Know about SEX (Synchrotron Radiation Emission of X-Rays) but Were Afraid to Ask*, J. Synchrotron Rad. **2**, 148 (1995).
- [35] G. Margaritondo, *Synchrotron Light in a Nutshell*, Surf. Rev. Lett. **7**, 379 (2000).
- [36] S. Turchini, persönliche Mitteilung.
- [37] F. Senf, persönliche Mitteilung.
- [38] C. Jung, persönliche Mitteilung.

- [39] M. R. Weiß, persönliche Mitteilung.
- [40] 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**, 12911 (1992).
- [41] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, and A. M. Boring, *Orbital Magnetism in Fe, Co, and Ni*, Phys. Rev. B **42**, 2707 (1990).
- [42] R. Zeller, in *Magnetische Schichtsysteme in Forschung und Anwendung, Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Materie und Material*, Institut für Festkörperforschung, edited by R. Hölzle (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 1999), pp. A3.1–A3.30.
- [43] S. Blügel, in *Magnetische Schichtsysteme in Forschung und Anwendung*, Vol. 2 of *Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Materie und Material*, Institut für Festkörperforschung, edited by R. Hölzle (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 1999), pp. C1.1–C1.68.
- [44] R. Wu and A. J. Freeman, *Limitation of the Magnetic Circular Dichroism Sum Rule for Transition Metals and Importance of the Magnetic Dipole Term*, Phys. Rev. Lett. **73**, 1994 (1994).
- [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*, Surf. Sci. **454–456**, 930 (2000).
- [46] P. Srivastava, N. Haack, H. Wende, R. Chauvistré, and K. Baberschke, *Modifications of the Electronic Structure of Ni/Cu(100) as a Function of the Film Thickness*, Phys. Rev. B **56**, 4398 (1997).
- [47] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans, *Magnetic Anisotropy of a Free-standing Co Monolayer and of Multilayers which Contain Co Monolayers*, Phys. Rev. B **50**, 9989 (1994).
- [48] J. Stöhr, *X-Ray Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy of Transition Metal Thin Films*, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. **75**, 253 (1995).
- [49] D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing, and A. Kaldor, *Magnetic Behaviour of Free Iron and Iron Oxide Clusters*, Phys. Rev. B **32**, 7290 (1985).
- [50] J. A. Alonso, *Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition Metal Clusters*, Chem. Rev. **100**, 637 (2000).
- [51] G. M. Pastor and K. H. Bennemann, in *Metal Clusters, Wiley Series in Theoretical Chemistry*, edited by W. Ekardt (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1999), Chap. 6, *Magnetic Properties of Transition Metal Clusters*, pp. 211–248.

- [52] P. Ballone and W. Andreoni, in *Metal Clusters, Wiley Series in Theoretical Chemistry*, edited by W. Ekardt (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1999), Chap. 3, *Density Functional Theory and Car-Parinello Molecular Dynamics for Metal Clusters*, pp. 113–121.
- [53] *10th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters*, Eur. Phys. J. **16**, (2001).
- [54] *7th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters*, Surf. Rev. Lett. **3**, (1996).
- [55] C. P. Bean and J. D. Livingston, *Superparamagnetism*, J. Appl. Phys. **30**, 120 (1959).
- [56] S. N. Khanna and S. Linderoth, *Magnetic Behaviour of Clusters of Ferromagnetic Transition Metals*, Phys. Rev. Lett. **67**, 742 (1991).
- [57] P. J. Jensen, S. Mukherjee, and K. H. Bennemann, *Theory for Spin Relaxation in Small Magnetic Clusters*, Z. Phys. D **21**, 349 (1991).
- [58] V. V. G. F. Bertsch, *Spin-rotation coupling in Ferromagnetic Clusters*, Phys. Rev. A **54**, 5104 (1996).
- [59] S. Linderoth and S. N. Khanna, *Superparamagnetic Behaviour of Ferromagnetic Transition Metal Clusters*, J. Magn. Magn. Mater. **104–107**, 1574 (1992).
- [60] A. Hirt, D. Gerion, I. M. L. Billas, A. Châtelain, and W. A. de Heer, *Thermal Properties of Ferromagnetic Clusters*, Z. Phys. D **40**, 160 (1997).
- [61] O. Diéguez, M. M. G. Alemany, C. Rey, P. Ordejón, and L. J. Gallego, *Density-functional Calculations of the Structures, Binding Energies, and Magnetic Moments of Fe Clusters with 2 to 17 Atoms*, Phys. Rev. B **63**, 205407 (2001).
- [62] 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  $Fe_n$  Clusters*, Phys. Rev. B **47**, 4742 (1993).
- [63] I. M. L. Billas, A. Châtelain, and W. A. de Heer, *Magnetism from the Atom to the Bulk in Iron, Cobalt, and Nickel Clusters*, Science **265**, 1682 (1994).
- [64] S. E. Apsel, J. W. Emmert, J. Deng, and L. A. Bloomfield, *Surface-enhanced Magnetism in Nickel Clusters*, Phys. Rev. Lett. **76**, 1441 (1996).
- [65] I. M. L. Billas, A. Châtelain, and W. A. de Heer, *Magnetism of Fe, Co, and Ni Clusters in Molecular Beams*, J. Magn. Magn. Mater. **168**, 64 (1997).
- [66] M. B. Knickelbein, *Experimental Observation of Superparamagnetism in Manganese Clusters*, Phys. Rev. Lett. **86**, 5255 (2001).

- [67] I. M. L. Billas, J. A. Becker, A. Châtelain, and W. A. de Heer, *Magnetic Moments of Iron Clusters with 25 to 700 Atoms and Their Dependence on Temperature*, Phys. Rev. Lett. **71**, 4067 (1993).
- [68] I. M. L. Billas, J. A. Becker, and W. A. de Heer, *Magnetic Properties of Iron Clusters in a Molecular Beam: Resolution of a Controversy*, Z. Phys. D **26**, 325 (1993).
- [69] D. C. Douglass, A. J. Cox, J. P. Bucher, and L. A. Bloomfield, *Magnetic Properties of Free Cobalt and Gadolinium Clusters*, Phys. Rev. B **47**, 12874 (1993).
- [70] J. P. Bucher, D. C. Douglass, and L. A. Bloomfield, *Magnetic Properties of Free Cobalt Clusters*, Phys. Rev. Lett. **66**, 3052 (1991).
- [71] J. G. Louderback, A. J. Cox, L. J. Lising, D. C. Douglass, and L. A. Bloomfield, *Magnetic Properties of Nickel Clusters*, Z. Phys. D **26**, 301 (1993).
- [72] A. J. Cox, D. C. Douglass, J. G. Louderback, A. M. Spencer, and L. A. Bloomfield, *Magnetic Properties of Rare Earth Clusters*, Z. Phys. D **26**, 319 (1993).
- [73] A. J. Cox, J. G. Louderback, and L. A. Bloomfield, *Experimental Observation of Magnetism in Rhodium Clusters*, Phys. Rev. Lett. **71**, 923 (1993).
- [74] A. J. Cox, J. G. Louderback, S. E. Apsel, and L. A. Bloomfield, *Magnetism in 4d-transition Metal Clusters*, Phys. Rev. B **49**, 12295 (1994).
- [75] D. C. Douglass, J. P. Bucher, and L. A. Bloomfield, *Magnetic Studies of Free Nonferromagnetic Clusters*, Phys. Rev. B **45**, 6341 (1992).
- [76] K. W. Edmonds, C. Binns, S. H. Baker, S. C. Thornton, C. Norris, J. B. Goedkopp, M. Finazzi, and N. Brookes, *Doubling of the Orbital Magnetic Moment in Nanoscale Fe Clusters*, Phys. Rev. B **60**, 472 (1999).
- [77] K. W. Edmonds, C. Binns, S. H. Baker, M. J. Maher, S. C. Thornton, O. Tjernberg, and N. B. Brookes, *Magnetism of Exposed and Co-capped Fe Nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mater. **220**, 25 (2000).
- [78] K. Edmonds, C. Binns, S. H. Baker, M. J. Maher, S. C. Thornton, O. Tjernberg, and N. B. Brookes, *Size Dependence of the Magnetic Moments of Exposed Nanoscale Iron Particles*, J. Magn. Magn. Mater. **231**, 113 (2001).
- [79] C. Binns, S. H. Baker, M. J. Maher, S. C. Thornton, S. Louch, S. S. Dhesi, and N. B. Brookes, *Synchrotron Radiation Studies of Mass-selected Fe Nanoclusters Deposited in Situ*, Eur. Phys. J. D **16**, 189 (2001).

- [80] C. Binns, K. W. Edmonds, S. H. Baker, M. J. Maher, S. C. Thornton, and M. D. Upward, *Magnetic Behaviour of Exposed and Embedded Nanoclusters*, Scripta Mater. **44**, 1303 (2001).
- [81] P. Ohresser, N. B. Brookes, S. Padovani, F. Scheurer, and H. Bolou, *Magnetism of Small Fe Clusters on Au(111) Studied by X-ray Magnetic Circular Dichroism*, Phys. Rev. B **64**, 104429 (2001).
- [82] P. Ohresser, G. Ghiringhelli, O. Tjerneberg, N. B. Brookes, and M. Finazzi, *Magnetism of Nanostructures Studied by X-ray Magnetic Circular Dichroism: Fe on Cu(111)*, Phys. Rev. B **62**, 5803 (2000).
- [83] G. van der Laan, *Microscopic Origin of Magnetocrystalline Anisotropy in Transition Metal Films*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 3239 (1998).
- [84] G. M. Pastor, J. Dorantes-Dávila, S. Pick, and H. Dreyssé, *Magnetic Anisotropy of 3d Transition Metal Clusters*, Phys. Rev. Lett. **75**, 326 (1995).
- [85] J. Dorantes-Dávila and G. M. Pastor, *Magnetic Anisotropy of One-dimensional Nanostructures of Transition Metals*, Phys. Rev. Lett. **81**, 208 (1998).
- [86] J. Stöhr, *Exploring the Microscopic Origin of Magnetic Anisotropies with X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) Spectroscopy*, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 470 (1999).
- [87] G. M. Pastor and J. Dorantes-Dávila, *Magnetic Anisotropy of 3d Transition Metal Clusters and Ultrathin Films*, Mat. Sci. Eng. A **217/218**, 286 (1996).
- [88] R. Félix-Medina, G. Guirado-López, J. Dorantes-Dávila, and G. M. Pastor, *Calculation of the Magnetic Properties of  $Co_n$  Clusters on Pd(111)*, J. Appl. Phys. **87**, 4894 (2000).
- [89] M. D. Stiles, S. V. Halilov, R. A. Hyman, and A. Zangwill, *Spin-other-orbit Interaction and Magnetocrystalline Anisotropy*, Phys. Rev. B **64**, 104430 (2001).
- [90] I. Yang, S. Y. Savrasov, and G. Kotliar, *Importance of Correlation Effects on Magnetic Anisotropy in Fe and Ni*, Phys. Rev. Lett. **87**, 216405 (2001).
- [91] C. Chappert and P. Bruno, *Magnetic Anisotropy in Metallic Ultrathin Films and Related Experiments on Cobalt Films*, J. Appl. Phys. **64**, 5736 (1988).
- [92] M. Stampanoni, A. Vaterlaus, M. Aeschlimann, and F. Meier, *Magnetism of Epitaxial bcc Iron on Ag(001) Observed by Spin-polarized Photoemission*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2483 (1987).

- [93] N. C. Koon, B. T. Jonker, F. A. Volkening, J. J. Krebs, and G. A. Prinz, *Direct Evidence for Perpendicular Spin Orientations and Enhanced Hyperfine Fields in Ultrathin Fe(100) Films on Ag(100)*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2463 (1987).
- [94] D. P. Pappas, C. R. Brundle, and H. Hopster, *Reduction of Macroscopic Moment in Ultrathin Fe Films as the Magnetic Orientation Changes*, Phys. Rev. B **45**, 8169 (1992).
- [95] R. Allenspach, M. Stampanoni, and A. Bischof, *Magnetic Domains in Thin Epitaxial Co/Au(111) Films*, Phys. Rev. Lett. **65**, 3344 (1990).
- [96] W. L. O'Brien and B. P. Tonner, *Transition to the Perpendicular Easy Axis of Magnetisation in Ni Ultrathin Films Found by X-ray Magnetic Circular Dichroism*, Phys. Rev. B **49**, 15370 (1994).
- [97] W. L. O'Brien and B. P. Tonner, *Orbital and Spin Sum Rules in X-ray Magnetic Circular Dichroism*, Phys. Rev. B **50**, 12672 (1994).
- [98] D. Arvanitis, J. Hunter Dunn, O. Karis, A. Hahlin, B. Brena, R. Carr, and N. Mårtensson, *Magnetic X-ray Circular Dichroism on In Situ Grown 3d Magnetic Thin Films*, J. Synchrotron Rad. **8**, 120 (2001).
- [99] P. Le Fèvre, H. Magnan, and D. Chandesris, *Tetragonal Structure of Thin Nickel Films on Cu(001)*, Eur. Phys. J. B **10**, 555 (1999).
- [100] W. L. O'Brien, T. Droubay, and B. P. Tonner, *Transition in the Direction of Magnetism in Ni/Cu(001) Ultrathin Films and the Effects of Capping Layers*, Phys. Rev. B **54**, 9297 (1996).
- [101] M. Farle, B. Mirwald-Schulz, A. N. Anisimov, W. Platow, and K. Baberschke, *Higher-Order Magnetic Anisotropies and the Nature of the Spin-reorientation Transition in Face-centered-tetragonal Ni(001)/Cu(001)*, Phys. Rev. B **55**, 3708 (1997).
- [102] C. Uiberacker, J. Zabloudil, P. Weinberger, L. Szunyogh, and C. Sommers, *Lattice Relaxation Driven Reorientation Transition in Ni<sub>n</sub>/Cu(100)*, Phys. Rev. Lett. **82**, 1289 (1999).
- [103] G. Bochi, C. A. Ballentine, H. E. Inglefield, C. V. Thomson, R. C. O'Handley, H. J. Hug, B. Stiefel, A. Moser, and H.-J. Güntherodt, *Perpendicular Magnetic Anisotropy, Domains, and Misfit Strain in Epitaxial Ni/Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>/Cu/Si(001) Thin Films*, Phys. Rev. B **52**, 7311 (1995).
- [104] A. Ney, A. Scherz, P. Pouloupoulos, K. Lenz, H. Wende, K. Baberschke, F. Wilhelm, and N. B. Brookes, *Clarification of Contesting Results for the Total Magnetic Moment of Ni/Cu(001)*, Phys. Rev. B **65**, 024411 (2002).

- [105] S. W. Lovesey and S. P. Collins, in *X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials*, Vol. 1 of *Oxford Series on Synchrotron Radiation*, edited by J. Chikawa, J. R. Helliwell, and S. W. Lovesey (Clarendon Press, Oxford, 1996), Chap. 4, pp. 120–177.
- [106] J. L. Erskine and E. A. Stern, *Calculation of the  $M_{2,3}$  Magneto-optical Absorption Spectrum of Ferromagnetic Nickel*, Phys. Rev. B **12**, 5016 (1975).
- [107] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik, *Absorption of Circularly Polarised X-Rays in Iron*, Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987).
- [108] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti, *Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism at the  $L_{2,3}$  Edges of Nickel*, Phys. Rev. B **42**, 7262 (1990).
- [109] 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**, 3748 (1995).
- [110] G. van der Laan, *Sum Rule Practice*, J. Synchrotron Rad. **6**, 694 (1999).
- [111] A. Ankudinov and J. J. Rehr, *Sum Rules for Polarization-dependent X-ray Absorption*, Phys. Rev. B **51**, 1282 (1995).
- [112] G. van der Laan, *The Role of Spin Polarisation in X-ray Magnetic Circular Dichroism Spectra of Itinerant Magnets*, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 259 (1997).
- [113] M. Altarelli, *Orbital-magnetisation Sum Rule for X-ray Circular Dichroism: A Simple Proof*, Phys. Rev. B **47**, 597 (1993).
- [114] M. Altarelli, *Sum Rules for X-ray Magnetic Circular Dichroism*, Il Nuovo Cimento **20 D**, 1067 (1998).
- [115] G. van der Laan, *Sum Rules and Beyond*, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. **101–103**, 859 (1999).
- [116] G. van der Laan, *Angular Momentum Sum Rules for X-ray Absorption*, Phys. Rev. B **57**, 112 (1998).
- [117] 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**, 3581 (1993).
- [118] V. Chakarian, Y. U. Idzerda, and C. T. Chen, *Absolute Helicity-dependent Photoabsorption Cross Section of Fe Thin Films and Qualitative Evaluation of Magnetic Moment Determination*, Phys. Rev. B **57**, 5312 (1998).

- [119] M. Alouani, *Final-state Rule and the Absorption Spectra of 3d Ferromagnets*, Phys. Rev. B **49**, 16038 (1994).
- [120] G. Y. Guo, *Interpretation of X-ray Circular Dichroism: Multiple Scattering Theory Approach*, Phys. Rev. B **57**, 10295 (1998).
- [121] A. I. Nesvizhskii, A. L. Ankudinov, J. J. Rehr, and K. Baberschke, *Interpretation of X-ray Magnetic Circular Dichroism and X-ray Absorption Near-edge Structure in Ni*, Phys. Rev. B **62**, 15295 (2000).
- [122] 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**, 6530 (1995).
- [123] 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**, 6785 (1991).
- [124] 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**, 152 (1995).
- [125] B. Thole, P. Carra, and G. van der Laan, *X-Ray Circular Dichroism as a Probe of Orbital Magnetisation*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).
- [126] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, *X-Ray Circular Dichroism and Local Magnetic Fields*, Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993).
- [127] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Vol. 25 of *Springer Series in Surface Science* (Springer Verlag, Berlin, 1992).
- [128] M. Martins, K. Godehusen, T. Richter, and P. Zimmermann, unveröffentlicht.
- [129] J. Fink, T. Müller-Heinzerling, B. Scheerer, W. Speier, F. U. Hillebrecht, J. C. Fuggle, J. Zaanen, and G. A. Sawatzky, *2p Absorption Spectra of the 3d Elements*, Phys. Rev. B **32**, 4899 (1985).
- [130] 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**, 5459 (1990).
- [131] H. Ebert, in *Spin-orbit Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids*, Vol. 466 of *Lecture Notes in Physics*, edited by H. Ebert and G. Schütz (Springer, Berlin Heidelberg, 1996), pp. 159–177.

- [132] H. Ebert and Ya. Perlov, in *Magnetische Schichtsysteme in Forschung und Anwendung*, Vol. 2 of *Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Materie und Material*, Institut für Festkörperforschung, edited by R. Hölzle (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 1999), pp. C5.1–C5.28.
- [133] U. Fano, *Spin Orientation of Photoelectrons Ejected by Circularly Polarised Light*, Phys. Rev. **178**, 131 (1969).
- [134] U. Fano, *Spin Orientation of Photoelectrons: Erratum and Addendum*, Phys. Rev. **184**, 250 (1969).
- [135] G. Schütz and P. Fischer, in *Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen, Ferienkurse des Forschungszentrums Jülich: 24. IFF-Ferienkurs*, Institut für Festkörperforschung, edited by R. Hölzle (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 1993), pp. 22.1–22.16.
- [136] H. A. Dürr, G. Y. Guo, B. T. Thole, and G. van der Laan, *Magnetocrystalline Anisotropy of ultrathin Fe Films on Ni(110)*, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 111 (1996).
- [137] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, in *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific, Singapore, 1988), p. 145.
- [138] B. H. Bransden and C. J. Joachain, in *Physics of Atoms and Molecules* (Longman Scientific and Technical, Harlow, 1994), p. 88.
- [139] W. L. O'Brien and B. P. Tonner, *Magnetic Phases of Ultrathin Fe Films on fcc Co(001)*, Surf. Sci. **334**, 10 (1995).
- [140] W. L. O'Brien and B. P. Tonner, *Anomalous Perpendicular Magnetism in Ni/Cu(001) Films and the Effects of Capping Layers*, J. Appl. Phys. **79**, 5623 (1996).
- [141] B. Schulz and K. Baberschke, *Crossover from In-plane to Perpendicular Magnetisation in Ultrathin Ni/Cu(001) Films*, Phys. Rev. B **50**, 13467 (1994).
- [142] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, international ed. (Saunders College Publishing, Forth Worth, 1976).
- [143] L. Lian, C.-X. Su, and P. B. Armentrout, *Collision-induced Dissociation of  $Fe_n^+$  ( $n=2-19$ ) with Xe: Bond Energies, Geometric Structures, and Dissociation Pathways*, J. Chem. Phys. **97**, 4072 (1992).
- [144] H. Pfnür, Dissertation, Technische Universität München, 1982.

- [145] C.-X. Su and P. B. Armentrout, *Collision-induced Dissociation of  $Cr_n^+$  ( $n=2-21$ ) with Xe: Bond Energies, Dissociation Pathways, and Structures*, J. Chem. Phys. **99**, 6506 (1993).
- [146] J. B. Griffin and P. B. Armentrout, *Guided Ion Beam Studies of the Reactions of  $Cr_n^+$  ( $n=2-18$ ) with  $O_2$ : Chromium Cluster Oxide and Dioxide Bond Energies*, J. Chem. Phys. **108**, 8062 (1998).
- [147] Y. Ito, T. Tochio, A. M. Vlaicu, D. Ohsawa, T. Mukoyama, Y. Muramatsu, R. C. C. Perera, M. M. Grush, T. A. Callcott, and E. Sherman, *The Contribution of the Ligands around Cr to the Resonant Inelastic L X-ray Emission Spectra*, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. **101-103**, 851 (1999).
- [148] U. Arp, K. Iemura, G. Kutluk, T. Nagata, S. Yagi, and A. Yagishita, *Total Photoion Yield of Atomic Chromium at the  $2p$  Threshold*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **28**, 225 (1995).
- [149] M. Mayer, G. Pacchioni, and N. Rösch, *Bonding of Transition Metal Atoms on the Al(100) Surface from Density Functional Calculations I. Anomalous Work Function Change as Relativistic Effect*, Surf. Sci. **412/413**, 616 (1998).
- [150] M. Albrecht, J. Pohl, H. Wider, E. U. Malang, J. Köhler, K. Friemelt, and E. Bucher, *V and Cr on Ru Surfaces*, Surf. Sci. **397**, 354 (1998).
- [151] M. Albrecht, J. Köhler, K. Friemelt, and E. Bucher, *Growth and Structure of Cr on Ru(0001)-(2×2) and Ru Multilayers*, Surf. Sci. **415**, 170 (1998).
- [152] H. Cheng and L.-S. Wang, *Dimer Growth, Structural Transition, and Antiferromagnetic Ordering of Small Chromium Clusters*, Phys. Rev. Lett. **77**, 51 (1996).
- [153] K. Kyuno and G. Ehrlich, *Diffusion and Dissociation of Platinum Clusters on Pt(111)*, Surf. Sci. **437**, 29 (1999).
- [154] S. C. Wang, U. Kürpick, and G. Ehrlich, *Surface Diffusion of Compact and Other Clusters:  $Ir_x$  on Ir(111)*, Phys. Rev. Lett. **81**, 4923 (1998).
- [155] G. Rosenfeld, A. F. Becker, B. Poelsema, L. K. Verheij, and G. Comsa, *Magic Clusters in Two Dimensions?*, Phys. Rev. Lett. **69**, 917 (1992).
- [156] E. P. Münger, V. Chirita, J.-E. Sundgren, and J. E. Greene, *Destabilization and Diffusion of Two-dimensional Close-packed Pt(111) During Film Growth from the Vapor Phase*, Thin Solid Films **318**, 57 (1998).
- [157] D. Y. Sun and X. G. Gong, *Cluster on the fcc (111) Surface: Structure, Stability, and Diffusion*, Surf. Sci. **445**, 41 (2000).

- [158] B. Nacer and C. Massobrio, *Surface Alloying in Cluster Deposition Experiments: Ag/Pd(001)*, *Comp. Mat. Sci.* **8**, 213 (1997).
- [159] M. C. Fallis, M. S. Daw, and C. Y. Fong, *Energetics of Small Pt Clusters on Pt(111): Embedded-atom-method Calculations and Phenomenology*, *Phys. Rev. B* **51**, 7817 (1995).
- [160] S. C. Wang and G. Ehrlich, *Diffusion of Large Surface Clusters: Direct Observations on Ir(111)*, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4234 (1997).
- [161] C. G. Zimmermann, M. Yeadon, K. Nordlund, J. M. Gibson, and R. S. Averback, *Burrowing of Co Nanoparticles on Clean Cu and Ag Surfaces*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1163 (1999).
- [162] J. Vogel and M. Sacchi, *Polarization and Angular Dependence of the  $L_{2,3}$  Absorption Edges in Ni(100)*, *Phys. Rev. B* **49**, 3230 (1994).
- [163] 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*, *Surf. Interface Anal.* **25**, 430 (1997).
- [164] C. J. Powell and A. Jablonski, *Evaluation of Calculated and Measured Electron Inelastic Mean Free Paths Near Solid Surfaces*, *J. Phys. Chem. Reference Data* **28**, 19 (1999).
- [165] B. Schirmer and M. Wuttig, *Antiferromagnetic Coupling in fcc Fe Overlayers on Ni/Cu(100)*, *Phys. Rev. B* **60**, 12945 (1999).
- [166] W. L. O'Brien and B. P. Tonner, *New Magnetic Phases of Fe on fcc Co(001) and Ni(001)*, *J. Appl. Phys.* **79**, 5629 (1996).
- [167] B. Nonas, K. Wildberger, R. Zeller, and P. H. Dederichs, *Ab-initio Calculations for 3d-impurities on Fe(001) and Ni(001)*, *J. Magn. Magn. Mater.* **165**, 137 (1997).
- [168] I. Cabria, B. Nonas, R. Zeller, and P. H. Dederichs, *Orbital Magnetism of Transition-metal Adatoms and Clusters on the Ag and Au(001) surfaces*, *Phys. Rev. B* **65**, 054414 (2002).
- [169] V. S. Stepanyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Wildberger, R. Zeller, and P. H. Dederichs, *Imperfect Magnetic Nanostructures on a Ag(001) Surface*, *Phys. Rev. B* **59**, 1681 (1999).
- [170] J. Izquierdo, A. Vega, L. C. Balbás, D. Sánchez-Portal, J. Junquera, E. Artacho, J. M. Soler, and P. Ordejón, *Systematic ab initio Study of the Electronic and Magnetic Properties of Different Pure and Mixed Iron Systems*, *Phys. Rev. B* **61**, 13639 (2000).

- [171] B. Lazarovits, L. Szunyogh, and P. Weinberger, *Fully Relativistic Calculation of Magnetic Properties of Fe, Co, and Ni Adclusters on Ag(100)*, Phys. Rev. B **65**, 104441 (2002).
- [172] B. K. Rao, S. Ramos de Debiaggi, and P. Jena, *Structure and Magnetic Properties of Fe-Ni Clusters*, Phys. Rev. B **64**, 024418 (2001).
- [173] T. Nautiyal and S. Auluck, *Electronic Structure and Fermi Surface of NiFe<sub>3</sub>*, Phys. Rev. B **47**, 1726 (1993).
- [174] P. James, O. Eriksson, B. Johansson, and I. A. Abrikosov, *Calculated Magnetic Properties of Binary Alloys between Fe, Co, Ni, and Cu*, Phys. Rev. B **59**, 419 (1999).
- [175] E. A. Smirnova, I. A. Abrikosov, B. Johansson, Yu. Kh. Vekilov, A. N. Baranov, V. S. Stepanyuk, W. Hergert, and P. H. Dederichs, *Calculated Magnetic Properties of an Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub> Monolayer on Cu(001)*, Phys. Rev. B **59**, 14417 (1999).
- [176] V. Popescu, H. Ebert, B. Nonas, and P. H. Dederichs, *Spin and Orbital Magnetic Moments of 3d and 4d Impurities in and on the (001) Surface of bcc Fe*, Phys. Rev. B **64**, 184407 (2001).
- [177] S. Mirbt, O. Eriksson, B. Johansson, and H. L. Skriver, *Magnetic Coupling in 3d Transition-metal Monolayers and Bilayers on bcc (100) Iron*, Phys. Rev. B **52**, 15070 (1995).
- [178] P. E. Mijnarends, S. Sahrakorpi, M. Lindroos, and A. Bansil, *Angle-resolved Photoemission Spectra, Electronic Structure, and Spin-dependent Scattering in Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> Permalloys*, Phys. Rev. B **65**, 075106 (2002).
- [179] T. Böske, W. Clemens, C. Carbone, and W. Eberhardt, *Circular Magnetic X-ray Dichroism of 3d Impurities in Ni*, Phys. Rev. B **49**, 4003 (1994).
- [180] S. Blügel, H. Akai, R. Zeller, and P. H. Dederichs, *Hyperfine Fields of 3d and 4d Impurities in Nickel*, Phys. Rev. B **35**, 3271 (1987).
- [181] M. S. S. Brooks and B. Johansson, in *Spin-orbit Interaction, Orbital Magnetism and Spectroscopic Properties*, Vol. 466 of *Lecture Notes in Physics*, edited by H. Ebert and G. Schütz (Springer, Berlin Heidelberg, 1996), pp. 211–228.
- [182] B. Nonas, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, T. Huhne, and H. Ebert, *Strongly Enhanced Orbital Moments and Anisotropies of Adatoms on the Ag(001) Surface*, Phys. Rev. Lett. **86**, 2146 (2001).
- [183] D. Weller, J. Stöhr, R. Nakajima, A. Carl, M. G. Samant, C. Chapert, R. Mégy, P. Beauvillain, and G. A. Held, *Microscopic Origin of Magnetic Anisotropy in*

*Au/Co/Au Probed with X-ray Magnetic Circular Dichroism*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3752 (1995).



## Danksagung

Diese Arbeit entstand in den Jahren 1998–2000 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Menzel und Dr. habil. W. Wurth an der TU München und wurde in den Jahren 2000–2002 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Wurth an der Universität Hamburg weitergeführt. Mein besonderer Dank gilt Wilfried Wurth für eine hervorragende Betreuung in jeder Phase dieser Arbeit.

Sehr herzlich bedanke ich mich weiterhin bei allen, die an der Entstehung dieser Arbeit beteiligt waren, insbesondere bei:

Alexander Föhlisch für eine in jeder Hinsicht engagierte und tatkräftige Unterstützung in denkwürdigen Strahlzeiten.

Peter Feulner für unzählige Anregungen und Ideen bei der Weiterentwicklung der Apparatur und der Punktschweissung des Kupferkristalls sowie in Zusammenarbeit mit Reinhold Schneider für den Bau diverser elektronischer Geräte.

Robert Nietubyč, Sven Gieschen, Matthias Reif und Uta Langenbuch für die Mitarbeit im Labor. Franz Hennies, Michael Martins und Stina Mattsson für die nette Atmosphäre.

Herrn Eggstein, Herrn Kölbl und der Zentralwerkstatt der Fakultät für Physik der TU München sowie Herrn Römmert und der Werkstatt des Instituts für Experimentaphysik für hervorragende feinmechanische Arbeiten. Den Mitarbeitern des Physik-Departments E20, des Instituts für Experimentalphysik und des HASYLAB für vielfältige Unterstützung.

Fred Senf, Gerd Reichardt, Christian Jung, Markus Weiß und Hans-Christoph Mertins für technische Unterstützung während der Strahlzeiten bei BESSY II.

Stefano Turchini, Stefano Zennaro und Nicola Zema von ELETTRA ebenfalls für ihren Einsatz während der Datenaufnahme; Silvano Lizzit für bereitwillige Hilfestellung bei den unterschiedlichsten Problemen.

Michael Martins, Alexander Föhlisch, Joachim Schulz und Marlis Fölk für hilfreiche Anmerkungen zum Manuskript.

Für finanzielle und ideelle Unterstützung bedanke ich mich bei der Studienstiftung des deutschen Volkes, der Materials Research Society, der European Science Foundation und dem Referat für Studienförderung der TU München.

Dieses Projekt wurde vom BMBF unter der Nummer KS1GUB/5 und von der DFG unter der Nummer ME 266/22-2 gefördert. Die EU förderte die Strahlzeiten bei ELETTRA unter der Projektnummer HPRI-CT-1999-00033.