Christian Math

Elektronische Struktur und magnetische Ordnung der dichtgepackten Oberflächen von Eisen, Cobalt und Gadolinium

Cuvillier Verlag Göttingen

Elektronische Struktur und magnetische Ordnung der dichtgepackten Oberflächen von Eisen, Cobalt und Gadolinium

Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Christian Math

geboren am 24.11.1967
in Weiden in der Oberpfalz

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Donath
2. Gutachter: Prof. Dr. M. Schwoerer

Tag der Einreichung: 25.01.2001
Tag des Kolloquiums: 26.06.2001

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Math, Christian:
Elektronische Struktur und magnetische Ordnung der dichtgepackten Oberflächen von Eisen, Cobalt und Gadolinium / vorgelegt von Christian Math. -
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2001
Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2001
ISBN 3-89873-411-0

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2002
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2001
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-411-0

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

1.1 Einführung 1

1.2 Motivation 2

1.3 Zielsetzung 2

2 Theoretische Grundlagen **4**

2.1 Überblick 4

2.2 Elektronische Oberflächenzustände 4

2.3 Magnetismus von Filmen und Oberflächen 6

2.3.1 Modelle für den Magnetismus 6

2.3.2 Magnetisches Moment 8

2.3.3 Kritisches Verhalten der Magnetisierung 9

2.3.4 Dickenabhängigkeit der Curie-Temperatur 9

2.3.5 Magnetische Anisotropie 10

3 Experimentelle Methoden **12**

3.1 Überblick 12

3.2 Spinpolarisierte Inverse Photoemission 15

3.2.1 Theoretische Grundlagen 15

3.2.1.1 SPIPE im Isochromatenmodus mit winkelselektivem Photonennachweis 15

3.2.1.2 Das Ein-Stufen-Modell der Inversen Photoemission . . . 18

3.2.2 Apparatives und Meßdurchführung 20

3.2.2.1 Quelle für spinpolarisierte Elektronen 20

3.2.2.2 Photonendetektor 22

3.2.2.3 Meßdurchführung und Auswertung 25

3.3 Magnetometrie mit Kaskadenelektronen 26

3.3.1 Theoretische Grundlagen 26

3.3.2 Polarisationsmessung 27

3.3.3 Der SPLEED-Detektor 31

3.3.4 Beurteilung des SPLEED-Detektors 35

4 Wachstum und Magnetismus ultradünner Gd-, Co- und Fe-Filme 37
4.1 Einführung 37
4.2 Die W(110)-Substratoberfläche 37
4.3 Gd auf W(110) 39
4.3.1 Wachstum und Struktur 39
4.3.2 Magnetische Eigenschaften dünner Gd-Filme 41
4.3.2.1 Dickenabhängige Curie-Temperatur 41
4.3.2.2 Magnetische Anisotropie 42
4.4 Co auf W(110) 46
4.4.1 Wachstum und Struktur 46
4.4.2 Magnetische Eigenschaften dünner Co-Filme 47
4.5 Fe auf W(110) 48
4.5.1 Wachstum und Struktur 48
4.5.2 Magnetische Eigenschaften dünner Fe-Filme 50
4.5.2.1 Magnetische Anisotropie 50
4.5.2.2 Sekundärelektronen und Spinfiltereffekt 55
4.6 Zusammenfassung 56

5 Elektronische Struktur und Magnetismus von Gd(0001) 57
5.1 Einführung 57
5.2 Oberflächenzustand und Magnetismus 58

6 Elektronische Struktur und Magnetismus von Co(0001) 60
6.1 Einführung 60
6.2 Volumenzustände 61
6.3 Kristallinduzierter Oberflächenzustand 65
6.3.1 Adsorbatbedeckte Oberfläche 65
6.3.2 Rechnungen im Ein-Stufen-Modell 67
6.3.3 Diskussion 68
6.4 Oberflächenzustand und Magnetismus 69
6.5 Bildkraftzustand 71

7 Elektronische Struktur und Magnetismus von Fe(110) 76
7.1 Einführung 76
7.2 Volumenzustände 77
7.3 Kristallinduzierter Oberflächenzustand 79
7.3.1 Adsorbatexperimente mit CO und H_2 79
7.3.2 Rechnungen im Ein-Stufen-Modell 82

7.3.3 Diskussion 85
7.4 Oberflächenzustand und Magnetismus 87
7.5 Zusammenfassung 91

8 Zusammenfassung **93**

Literaturverzeichnis **102**

Wissenschaftliche Beiträge **103**

Danksagung **104**

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Einführung

Das Auftreten von Ferromagnetismus in einem Festkörper, das heißt die spontane Ausrichtung von magnetischen Momenten unterhalb einer bestimmten Temperatur, hängt sehr empfindlich von den Details der elektronischen Struktur des Festkörpers ab. Elektronische Strukturen, die zu Ferromagnetismus bei Raumtemperatur führen, besitzen von den Elementen des Periodensystems nur Fe, Co, Ni und Gd. In dieser Hinsicht ist der Ferromagnetismus ein eher seltenes Phänomen, das allerdings schon seit dem Altertum bekannt ist und heute die Grundlage für die verschiedensten technischen Anwendungen vom Elektromotor über den Generator bis hin zu magnetischen Datenspeichern und bestimmten Sensoren bildet.

Trotz der langen Kenntnis und der technischen Bedeutung des Ferromagnetismus ist das physikalische Verständnis dieses Phänomens immer noch unvollständig. Die ferromagnetische Ordnung in einem Festkörper entsteht durch das Zusammenwirken vieler Elektronen, die als Träger der magnetischen Momente stark untereinander wechselwirken. Wegen dieser wechselseitigen Abhängigkeit der Elektronen stellt die mathematische Beschreibung des Ferromagnetismus ein sehr komplexes Problem dar. Näherungsweise Lösungsmethoden, die sich in der Vergangenheit bei der Berechnung von bestimmten elektrischen und mechanischen Eigenschaften eines Festkörpers bewährt haben, sind im Fall des Ferromagnetismus nicht anwendbar. Und auch mit genaueren Modellen ist man gegenwärtig noch nicht in der Lage, magnetische Eigenschaften von Festkörpern in einem zufriedenstellenden Maße zu beschreiben.

1.2 Motivation

Für ein besseres Verständnis des Magnetismus benötigt man die genaue Kenntnis der makroskopischen magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers und der zugrundeliegenden elektronischen Struktur. Bei einem Vielteilchenphänomen wie dem Ferromagnetismus hängen die physikalischen Eigenschaften sehr stark von den Randbedingungen des Systems ab. Elektronische wie magnetische Eigenschaften ändern sich daher in der Regel grundlegend beim Übergang von einem makroskopischen Festkörper zu einer niedrigdimensionalen Struktur wie z.B. einer Oberfläche oder einem ultradünnen Film mit einer Dicke von einigen Atomlagen oder Clustern mit Abmessungen im Nanometerbereich. Dieser Umstand hat zur Folge, daß beispielsweise für dünne Vanadium-Filme eine ferromagnetische Ordnung erwartet wird (*Fu et al. (1967)*), obwohl makroskopische Vanadium-Kristalle nicht ferromagnetisch sind. Niedrigdimensionale Systeme bieten daher eine gute Möglichkeit, die wechselseitigen Abhängigkeiten zwischen der elektronischen und der magnetischen Struktur unter variierenden Bedingungen zu studieren. Nicht unerwähnt sei hier auch die technologische Bedeutung, die solche Systeme in jüngerer Zeit in der Sensorik und der Informationstechnik gewonnen haben, nicht zuletzt wegen der Möglichkeit, ihre physikalischen Eigenschaften durch Beeinflussung der Probenstruktur über einen weiten Bereich verändern und maßschneidern zu können (*Prinz (1998)*).

Vor diesem Hintergrund ist die grundlegende Idee dieser Arbeit, Korrelationen zwischen Magnetismus und elektronischer Struktur an niedrigdimensionalen Systemen zu untersuchen. Interessant sind dabei natürlich vor allem Systeme, die auffällige elektronische und magnetische Eigenschaften aufweisen.

1.3 Zielsetzung

Die Untersuchungen wurden an ausgewählten Oberflächen durchgeführt, die ein besonderes magnetisches Verhalten erwarten lassen, nämlich an der (110)-Oberfläche von bcc[1]-Fe und den (0001)-Oberflächen von hcp[2]-Co und hcp-Gd. Co und Fe sind Vertreter der sogenannten itineranten Ferromagnete, deren magnetisches Moment von den weitgehend delokalisierten 3d-Elektronen getragen wird. Bei Gd basiert die Magnetisierung auf den stark lokalisierten 4f-Elektronen. Gd ist damit ein Modellsystem eines sogenannten Heisenberg-Magneten. Die strukturell sehr ähnlichen Co(0001)-, Fe(110)- und Gd(0001)-Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, daß die auf diese Oberflächen projizierten elektronischen Volumenbandstrukturen jeweils eine Energielücke bezüglich der Bänder einer bestimmten Symmetrie aufweisen. Diese Energielücken ermöglichen die Existenz von ausschließlich an der Oberfläche lokalisierten elektronischen Zuständen. Bei Fe(110) und

[1] bcc=body-centered cubic
[2] hcp=hexagonal close-packed

Co(0001) bestand das Ziel darin aufzuklären, ob solche Oberflächenzustände existieren bzw. wo ihre energetische Lage in der Bandstruktur ist und inwieweit sie gegebenenfalls das magnetische Verhalten der jeweiligen Oberfläche beeinflussen. Bei Gd(0001) existiert ein Oberflächenzustand, dem seit längerem ein entscheidender Einfluß auf die von einigen Arbeitsgruppen beobachteten, besonderen magnetischen Eigenschaften der Gd-Oberfläche zugeschrieben wird. Experimentell konnte bisher allerdings kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Existenz dieses Zustands und der besonderen magnetischen Ordnung nachgewiesen werden.

Um solche Zusammenhänge herstellen zu können, ist es aus experimenteller Sicht erforderlich, daß die Messungen der elektronischen und magnetischen Struktur *in situ* an ein und derselben Probe in einem Zeitraum durchgeführt werden, in dem sich der Zustand der Oberfläche durch Restgasadsorption oder andere Prozesse nicht wesentlich ändert. Präparations- oder verunreinigungsbedingte Einflüsse auf die elektronische Struktur und den Magnetismus, die insbesondere bei ultradünnen Filmen und Oberflächen sehr groß sind, können andernfalls zu falschen Schlüssen führen. Damit diese experimentelle Bedingung erfüllt ist, bestand ein Ziel der Arbeit in der Erweiterung eines bestehenden Experiments zur Untersuchung der elektronischen Struktur, der **s**pin**p**olarisierten **I**nversen **P**hotoemission (SPIPE), durch die magnetometrische Methode der Polarisationsmessung von Sekundärelektronen (SPSEE=**s**pin**p**olarisierte **S**ekundär**e**lektronen**e**mission). Als Polarisationsdetektor kam dabei ein SPLEED-Detektor (**s**pin **p**olarized **l**ow **e**nergy **e**lectron **d**iffraction) der Firma Focus GmbH mit einer speziell entwickelten Transferoptik zum Einsatz, der zunächst mit einer vorhandenen Quelle für spinpolarisierte Elektronen charakterisiert werden sollte.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt. In Kapitel 2 wird ein Modell zur elektronischen Struktur von Kristalloberflächen erläutert. Außerdem werden Modelle zum Magnetismus, sowie wichtige magnetische Größen und ihr Verhalten in ultradünnen Filmen beschrieben. Dabei beschränkt sich die Darstellung auf das zum weiteren Verständnis Benötigte. Kapitel 3 enthält einen Überblick über die theoretischen Grundlagen und die apparative Realisierung der verwendeten Untersuchungsmethoden. Einen wichtigen Aspekt bei der Untersuchung von Oberflächen stellt ihre Präparation dar, da diese einen entscheidenden Einfluß auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften hat. In dieser Arbeit werden die Oberflächen dünner Filme untersucht, die auf einem W(110)-Substrat abgeschieden werden. Das Wachstum und die Struktur der Filme, sowie magnetische Eigenschaften, die primär mit diesen beiden Aspekten verbunden sind, werden, als Voraussetzung für die Untersuchung an den Oberflächen, in Kapitel 4 beschrieben. Die Kapitel 5, 6 und 7 behandeln dann die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Filmoberflächen von Gd, Co und Fe.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Überblick

Die elektronische Struktur von niedrigdimensionalen Systemen wird entscheidend durch den Bruch der Translationssymmetrie an der Oberfläche beeinflußt. Sie ist charakterisiert durch zwei Aspekte: i) die elektronischen Volumenbänder sind wegen der erhöhten Lokalisierung der Elektronen schmäler als die entsprechenden Bänder einer makroskopischen Probe; ii) mit dem Übergang zu niedrigdimensionalen Systemen gewinnen die Grenzflächen der Probe im Vergleich zum Volumen aus topologischen Gründen an Gewicht. Damit wächst auch die Bedeutung von denjenigen elektronischen Zuständen, die ausschließlich an diesen Grenzflächen lokalisiert sind. Grenzflächen sind dabei entweder die Kontaktflächen zu anderen Materialien oder die Oberfläche der Probe. Da Oberflächenzustände in den folgenden Kapiteln eine wesentliche Rolle spielen, wird im ersten Teils dieses Kapitels ein etabliertes Modell zur Beschreibung dieser Zustände vorgestellt. Im zweiten Teil werden wichtige magnetische Größen eingeführt, die im weiteren Verlauf der Arbeit von Bedeutung sind.

2.2 Elektronische Oberflächenzustände

Vor jeder Metalloberfläche existiert eine Barriere für Elektronen, die durch das Potential ihrer Bildladung verursacht wird. Das Bildladungspotential im Fall einer unendlich ausgedehnten, ideal leitenden Oberfläche, ist gegeben durch (*Osma et al. (1999)*):

$$V(z) = E_{\mathrm{vak}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_{\mathrm{o}}}\frac{e^2}{4(z - z_{\mathrm{B}})}, \tag{2.1}$$

wobei E_{vak} die Vakuumenergie und z_{B} der Abstand der Spiegelebene ist (siehe Abbildung 2.1). Man kann zeigen (*Memmel (1997)*), daß im Kristallvolumen bei Anwesenheit einer Oberfläche die gleiche Zahl von Zuständen existiert wie im Fall eines unendlich aus-

gedehnten Kristalls. Die Zustände sind aber mehr oder weniger modifiziert. An der Oberflächenbarriere werden die Kristallzustände (Bloch-Wellen) reflektiert. Dadurch können sich durch Interferenz stehende Wellen (Friedel-Oszillationen) im Kristall ausbilden, sowie Zustände, deren Wellenfunktionen sich über den gesamten Kristall erstrecken, an der Oberfläche aber ein großes Amplitudenmaximum besitzen, sogenannte Oberflächenresonanzen (*Memmel (1997)*). Die Voraussetzung für die Existenz von Zuständen, die ausschließlich an der Oberfläche lokalisiert sind, ist das Vorhandensein einer Bandlücke in der auf die Oberfläche projizierten Volumenbandstruktur (Abbildung 2.1). Die Bandlücke (Kristallbarriere) an der Kristalloberfläche bei z_C bildet zusammen mit der Oberflächenbarriere im Abstand z_B vor der Oberfläche einen Potentialtopf, für den gebundene Zustände ("stehende Wellen") als Lösungen der Schrödinger-Gleichung existieren. Außerhalb des Potentialtopfs fallen die Amplituden der Wellenfunktionen dieser Lösungen zum Kristallvolumen und zum Vakuum hin exponentiell ab. Ein anschauliches Modell zur Beschreibung von Oberflächenzuständen ist das Vielfachreflexionsmodell von *McRae (1971)* bzw. *Echenique und Pendry (1977)*. Einen gebundenen Zustand erhält man nach diesem Modell dann, wenn eine senkrecht zur Oberfläche laufende, ebene Welle $\psi(z,t) = \mathrm{e}^{i(k_z z - \omega t)}$, deren Energie $\hbar\omega$ im Bereich des Potentialtopfs liegt, nach der Reflexion an den Potentialwänden konstruktiv mit sich selbst interferiert (siehe Abbildung 2.1).

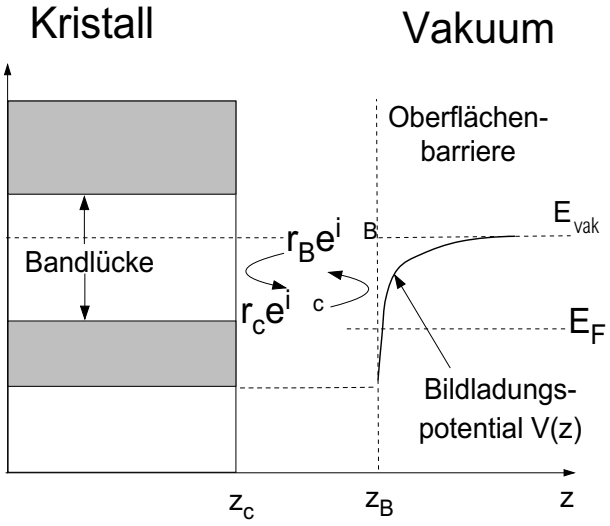

Abbildung 2.1: Das Vielfachreflexionsmodell für Oberflächenzustände auf Metallen.

Die Bedingung für eine konstruktive Interferenz ist, daß die Phasendifferenz $\Delta\Phi$ nach einem Umlauf der Welle im Topf ein ganzzahliges Vielfaches n von 2π ist, d.h.

$$\Delta\Phi = \Phi_C + \Phi_B + 2k_z(z_C - z_B) = 2n\pi, \tag{2.2}$$

wobei Φ_C und Φ_B die Phasensprünge bei der Reflexion am Kristall bzw. an der Oberflächenbarriere sind. Der dritte Term in (2.2), der den Phasenzuwachs während des Umlaufweges angibt, kann bei sauberen Oberflächen vernachlässigt werden (*Memmel*