

Spin-Dynamik in Atomen und Clustern auf Oberflächen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
bei der Fakultät für Physik
des Karlsruher Instituts für Technologie

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Tobias Schuh
aus Saarbrücken

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juni 2012

REFERENT: Prof. Dr. Wulf Wulfhekel
KORREFERENT: Prof. Dr. Georg Weiß

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experiment	5
2.1	Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie	5
2.1.1	Theorie des RTMs	6
2.1.2	Topographie	7
2.1.3	Spektroskopie	8
2.1.4	Spinpolarisiertes RTM (Sp-RTM)	11
2.1.5	Pump-Probe-Experimente	13
2.2	Experimenteller Aufbau	16
2.2.1	Rastertunnelmikroskop	17
2.2.2	Elektronik	17
2.3	Proben- und Spitzenvorbereitung	18
2.3.1	Substrate	19
2.3.2	Herstellung von Dimeren und Ketten	21
3	Magnetismus	25
3.1	Magnetismus von freien Atomen	25
3.1.1	Die Austauschwechselwirkung	25
3.1.2	Die Spin-Bahn-Wechselwirkung	26
3.2	Magnetismus von Atomen auf nichtmagnetischen Oberflächen	28
3.2.1	Das Kristallfeld	28
3.2.2	Relativistische Beschreibung	29
3.2.3	Auswahl der Atome und Symmetrien für ein stabiles magnetisches Moment	33
3.2.4	Bestimmung der MAE mit ITS	34
3.2.5	Die RKKY-Wechselwirkung	37
3.3	Magnetismus von Dimeren auf nichtmagnetischen Oberflä- chen	38

4	Analyse experimenteller Daten mit dem relativistischen Modell	43
4.1	Überblick und Neuauswertung verschiedener Experimente an einzelnen magnetischen Atomen auf Oberflächen	43
4.1.1	Co-Atome auf Pt(111)	43
4.1.2	Fe und Mn auf Cu ₂ N/Cu(100)	49
4.1.3	Zusammenfassung	51
4.2	Analyse von Fe-Atomen, -Dimeren, -Trimeren und Co- Dimeren, -Trimeren auf Pt(111)	52
4.2.1	MAE	52
4.2.2	Austauschwechselwirkung	54
4.2.3	Anregungswahrscheinlichkeiten und Lebensdauern der angeregten Zustände	57
4.2.4	Zusammenfassung	58
5	Gadolinium auf Pt(111) und Cu(111)	61
5.1	Gadolinium	61
5.2	Gd-Atome	62
5.2.1	ITS-Experimente	62
5.3	Gd-Dimere	68
5.3.1	Adsorptionsplätze der Dimere	68
5.3.2	ITS-Experimente	69
5.4	Vergleich der verschiedenen Dimere	74
5.5	Schlussfolgerung	76
6	Holmium auf Pt(111) und Cu₂N/Cu(100)	79
6.1	Holmium	79
6.2	Ho-Atome auf Pt(111)	80
6.2.1	ITS-Experimente	80
6.2.2	Adsorptionsplätze	82
6.2.3	Stabiles magnetisches Moment	86
6.3	Holmium auf Cu ₂ N/Cu(100)	93
6.4	Schlussfolgerungen und Ausblick	98
7	Mn-Ketten auf Ni(110)	99
7.1	Antiferromagnetische Ketten auf magnetischen Oberflächen	99
7.2	Elektronische Struktur der Ketten	103
7.3	Sp-RTM Messungen	104
7.4	Theorie nicht-kollinearer Ketten	106

7.5	Schlussfolgerung	112
8	Schlussfolgerung	113
A	Anhang	115
A.1	Stevensoperatoren	115
A.2	Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Grundzuständen von Ho-Atomen auf Pt(111)	117
	Literaturverzeichnis	119

1 Einleitung

Seit geraumer Zeit wird Datenspeicherung auf magnetische Bits vorgenommen, wobei eine stetige Steigerung der Speicherdichte stattfand und -findet. Aktuell wird eine Informationsdichte von 450 Gbit/Zoll^2 [1] erreicht. Einen großen Beitrag hierzu haben zwei in jüngster Zeit entdeckte Effekte, nämlich der Riesenmagnetwiderstand (Nobelpreis 2007) [2, 3] und der Tunnelmagnetwiderstand [4, 5] geleistet. Diese beiden Effekte wurden in der Grundlagenforschung entdeckt und trugen somit zum technologischen Fortschritt bei. Sollte nun die Vergrößerung der Bitdichte weiterhin einer ähnlichen Entwicklung, wie sie im Mooreschen Gesetz [6] aufgezeigt wird, folgen, so wird sie in naher Zukunft die Grenze von einem magnetischen Bit pro Atom erreicht haben.

Zur Realisierung eines solchen magnetisch stabilen Bits wird eine Barriere, die als Magnetische-Anisotropie-Energie (MAE) bezeichnet wird, zwischen zwei unterscheidbaren magnetischen Grundzuständen benötigt. Bei einzelnen Atomen auf verschiedenen Oberflächen wurde diese MAE pro Atom zu einem sehr hohen Wert im Vergleich zum Festkörper bestimmt [7, 8, 9]. Dies verstärkte die Hoffnung auf das Speichern eines Bits auf einem Atom oder einem kleinen Cluster. Allerdings spielen bei diesen Systemen quantenmechanische Effekte eine Rolle, die neben der MAE entscheidend für die Stabilität des magnetischen Moments sind.

Trotz der hohen MAE lassen sich allerdings keine Bits auf einem Atom speichern, da die Lebensdauern der Grundzustände zur Zeit lediglich bei einigen hundert Nanosekunden liegen [10]. Hieraus resultiert, dass zur Entdeckung eines angemessenen Systems zur Speicherung eines Bits auf einem Atom noch Forschungsbedarf besteht. Zudem wurden in bisherigen Experimenten verschiedene Modelle zur Analyse verwendet, was den Vergleich der Ergebnisse erschwert. Einen entscheidenden Einfluss auf die Spin-Dynamik stellt dabei die Wechselwirkung zum Substrat, wie auch die zu anderen magnetischen Atomen dar [8, 11, 12, 13]. Die Aufmerksamkeit konzentrierte sich bislang auf kleine ferromagnetische Cluster, wobei an antiferromagnetischen Clustern noch sehr wenig geforscht wurde. Dies gilt

insbesondere für Nanosysteme mit konkurrierenden Austauschwechselwirkungen [14].

Generell stellt sowohl die Erforschung solcher Nanoobjekte auf Oberflächen, als auch die Analyse deren magnetischen Eigenschaften eine große Herausforderung dar. Das geeignetste Experiment zur Untersuchung kleiner Cluster auf Oberflächen ist ein Rastertunnelmikroskop. So verfügt es zum einen über eine hohe laterale Auflösung, um die einzelnen Nanoobjekte zu adressieren und zum anderen erlaubt es einen Zugang zu den magnetischen Eigenschaften. Zum Erlangen von Informationen über magnetische Anregungen sowie deren Lebensdauern können einzelne Atome und Cluster auf metallischen Oberflächen adressiert und z. B. mit inelastischer Tunnelspektroskopie untersucht werden [15]. Spinpolarisierte Spitzen können zudem die Magnetisierungsrichtung einzelner Atome bzw. einzelner Atome in einem Cluster abbilden [13]. Darüber hinaus können Experimente zur Spin-Dynamik einzelner Atome bzw. Cluster bezüglich ihrer magnetischen Grundzustände durchgeführt werden. Idealerweise können zudem mittels atomarer Manipulation gezielte Cluster hergestellt werden. Aus diesen Gründen wurden die meisten der besagten Experimente mit einem Rastertunnelmikroskop durchgeführt. Dies gilt auch für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente.

In dieser Arbeit werden nun Gadolinium (Gd)- sowie Holmium (Ho)-Atome auf ihre magnetischen Eigenschaften und speziell ihre Spin-Dynamik hin untersucht. Dabei wird der Einfluss verschiedener Substrate erörtert und ein Weg in Richtung eines stabilen magnetischen Moments bei einzelnen Atomen aufgezeigt. Ergänzend dazu wird die Spin-Dynamik antiferromagnetischer Mangan (Mn)-Ketten auf Nickel (Ni) untersucht.

Kapitel 2 beschreibt zunächst die Grundlagen des Rastertunnelmikroskops, die verwendeten Messmethoden, sowie den experimentellen Aufbau. Zudem werden die Probenvorbereitung und die verwendeten Substrate vorgestellt. Die notwendigen Grundlagen des Magnetismus für einzelne Atome und kleine Cluster werden anschließend in Kapitel 3 erläutert. Darauf aufbauend wird ein neues, relativistisches Modell zur einheitlichen Beschreibung verschiedener experimenteller Methoden entwickelt. Dieses wird in Kapitel 4 anhand bereits veröffentlichter Daten von $3d$ -Metallen auf seine Plausibilität hin getestet. Auf dem Weg zur Speicherung eines Bits auf einem Atom werden in Kapitel 5 zunächst Gd-Atome und -Dimere auf Pt(111) und Cu(111) studiert und deren Ergebnisse mit denen von Eisen

(Fe) und Kobalt (Co) auf Pt(111) verglichen. Dabei gewonnene Erkenntnisse motivieren zur Untersuchung von Ho-Atomen auf Pt(111), was in Kapitel 6 dargestellt wird. Hierbei sind die Experimente zur Spin-Dynamik der Grundzustände besonders hervorzuheben.

Eindimensionale Mn-Ketten auf Ni werden in Kapitel 7 verwendet, um die Wechselwirkungen an antiferromagnetischen Nanoobjekten zu untersuchen. Anhand der experimentellen Ergebnisse wird ein Modell zu deren Verständnis aufgestellt.

Diese experimentelle Arbeit wurde durch *ab-initio*-Rechnungen von A. Ernst und dessen Mitarbeitern am MPI Halle unterstützt, die alle Rechnungen zu einzelnen Atomen und Dimeren durchführten. S. Lounis (Peter Grünberg Institut und „Institute for Advanced Simulation“ in Jülich) hatte dank seiner DFT-Rechnungen ebenfalls einen Anteil am Verständnis der experimentellen Ergebnisse von Mn-Ketten auf Nickel.

2 Experiment

Alle Messungen dieser Arbeit wurden mit einem Rastertunnelmikroskop durchgeführt. Das grundlegende Prinzip der Rastertunnelmikroskopie ist der quantenmechanische Tunneleffekt. Dazu wird eine metallische Spitze einige Ångström über der Probe mit Piezomotoren bewegt. Durch das Anlegen einer Spannung zwischen Spitze und Probe fließt ein Tunnelstrom, der sehr stark vom Abstand der beiden Elektroden abhängt. Durch diesen Strom lassen sich hochaufgelöste Topographiebilder einer leitenden Oberfläche erstellen [16]. Aufgrund der hohen lateralen Auflösung eignet sich das Experiment zur Abbildung einzelner Atome und Cluster auf einer Oberfläche, an denen zusätzlich Messungen durchgeführt werden können. Informationen wie lokale elektronische Zustandsdichte sowie inelastische Anregungen lassen sich durch spektroskopische Untersuchungen gewinnen. Des Weiteren ist es möglich, magnetische Informationen mit einer spinpolarisierten Spitze atomar aufgelöst zu erhalten [11]. Dies macht das RTM zum einzigen Experiment, mit dem einzelne Nanoobjekte auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht werden können und das somit auch die magnetische Anisotropie eines Atoms oder Clusters auf einer Oberfläche bestimmbar macht [8, 9]. Zudem kann die Wechselwirkung der Adatome untereinander direkt oder auch durch das Substrat untersucht werden [11, 12]. Zudem lassen sich auch Daten über die Spin-Dynamik der Nanoobjekte gewinnen und machen das RTM somit zum geeigneten Experiment zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften einzelner Atome und kleiner Cluster auf Oberflächen.

2.1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie

Zunächst werden die Rastertunnelmikroskopie, die elastische und inelastische Spektroskopie sowie die Messung mit einer spinpolarisierten Spitze

erklärt. Schließlich werden Pump-Probe-Messungen¹ mit einem RTM erläutert, die kürzlich von der IBM Gruppe erstmals angewandt wurden [10].

2.1.1 Theorie des RTMs

Das einfachste Modell zur Beschreibung des RTMs ist eine eindimensionale konstante Tunnelbarriere mit der Höhe V_0 . Beim Anlegen einer Spannung U fließt ein Tunnelstrom I , der durch das analytische Lösen der Schrödingergleichung bestimmt werden kann:

$$I \propto \frac{U}{d} e^{-2\kappa d}, \quad (2.1)$$

wobei $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$ mit ($V_0 > E$), \hbar das Plancksche Wirkungsquantum, m die Masse und E die Energie des Elektrons ist. Der wichtige Zusammenhang von (2.1) ist die exponentielle Abhängigkeit des Stroms vom Abstand d zwischen Spitze und Probe. Dadurch wird die hohe Auflösung in der Topographie erreicht. Dieses einfache Modell wurde von Tersoff und Hamann [17] weiterentwickelt. Ausgehend vom Bardeen-Modell [18] mit der entsprechenden Spitzengeometrie ergibt sich unter der Annahme von tiefen Temperaturen $T \approx 0$ K und kleinen angelegten Tunnelspannungen:

$$I \propto U \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \cdot \delta(E_\nu^p - E_F) \delta(E_\mu^s - E_F). \quad (2.2)$$

Dabei ist U die angelegte Spannung, E_ν^p die Energie der Zustände ψ_ν^p der Probe und E_μ^s die Energie der Zustände ψ_μ^s der Spitze. E_F ist die Fermienergie und $M_{\mu\nu}$ das Übergangsmatrixelement zwischen ψ_ν^p und ψ_μ^s :

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{S} (\psi_\mu^{s*} \nabla \psi_\nu^p - \psi_\nu^p \nabla \psi_\mu^{s*}). \quad (2.3)$$

Die Integration über einer Fläche S zwischen den beiden Elektroden im Vakuum kann nicht allgemein durchgeführt werden. Deshalb wird ein kugelförmiges Spitzenende mit Radius R angenommen. Zusätzlich wird die Abhängigkeit der lokalen Zustandsdichte (LDOS)² der Probenoberfläche

¹auf Deutsch: Anregungs-Abfrage-Experiment

²engl.: local density of states

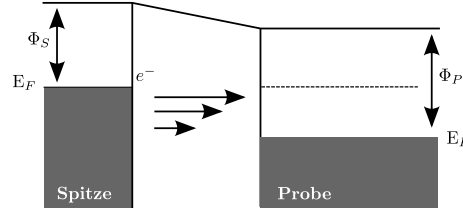


Abbildung 2.1: Elastisches Tunneln mit angelegter Spannung

ρ_p vom Abstand d verwendet: $\rho_p(E, d) = \rho_p(E) \cdot T(\epsilon, eU, s)$ mit $s = R + d$. Daraus ergibt sich für den Strom:

$$I \propto \int_0^{eU} \rho_p(E_F + \epsilon) \rho_s(E_F - eU + \epsilon) T(\epsilon, eU, s) d\epsilon. \quad (2.4)$$

In Gleichung (2.4) erkennt man die Abhängigkeit des Stroms von der lokalen Zustandsdichte der Probe ρ_p und der Spitze ρ_s , sowie von der Transmissionswahrscheinlichkeit T :

$$T = \exp\left(-2s \sqrt{\frac{m}{\hbar^2} (\Phi_p + \Phi_s - 2E + eU)}\right). \quad (2.5)$$

Die angegebene Form ist nach der WKB³-Näherung bestimmt und Φ_p und Φ_s sind die Austrittsarbeiten der Probe und der Spitze. In Abbildung 2.1 wird der Tunnelstrom schematisch dargestellt. Durch das Anlegen einer Spannung wird die Fermienergie E_F verschoben und Elektronen können von der Spitze in die freien Zustände der Probe tunneln. Durch das Erhöhen der Spannung wird eine größere Anzahl von Zuständen zugänglich, was den Tunnelstrom erhöht.

2.1.2 Topographie

Die Topographie wird üblicherweise mit einem konstanten Tunnelstrom gemessen. Dazu wird der Sollstrom auf einen Wert im Bereich von einigen pA bis 100 nA eingestellt und mithilfe einer Rückkopplungsschleife, die den Abstand der Spitze variiert, konstant gehalten. Die Abstandsänderung der

³Wentzel-Kramers-Brillouin

Spitze bildet sowohl den Abstand d als auch die Zustandsdichte ρ_p der Probe ab, wodurch die Flächen gleicher Zustandsdichten dargestellt werden. Deshalb können höhere Objekte wie z. B. adsorbierte C_2H_2 -Moleküle auf Cu(100) wegen ihrer geringeren Zustandsdichte ein niedrigeres Signal zeigen, obwohl sie höher sind [19].

2.1.3 Spektroskopie

Um weitere Informationen über die Probe oder das zu untersuchende Nanoobjekt zu erhalten, können Tunnelspektren aufgenommen werden. Dazu wird die Spitze über dem Nanoobjekt positioniert, die Rückkopplungsschleife ausgeschaltet und die Spannung variiert. Dabei wird der Strom direkt und die Ableitung des Stroms nach der Spannung mithilfe eines Lock-in-Verstärkers (vgl. Abschnitt 2.2.2) gemessen. Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern, werden stets mehrere Spektren hintereinander aufgenommen und gemittelt.

Elastische Tunnelspektroskopie

Um Informationen über die LDOS bei einer bestimmten Spannung zu erhalten, wird die erste Ableitung des Stromes (2.4) nach der Spannung U betrachtet:

$$\frac{dI}{dU}(U, s) \propto \rho_p(E_F + eU)\rho_s(E_F)T(eU, s) + \dots \quad (2.6)$$

Alle anderen Terme der ersten Ableitung 2.6 sind sehr klein und können bei der Annahme konstanter LDOS der Spitze und kleiner Spannungen U vernachlässigt werden [20]. Bei konstanter Transmissionswahrscheinlichkeit T erlaubt die Messung dI/dU einen direkten Zugang zur Zustandsdichte der Probe ρ_p ; $dI/dU(U, s) \propto \rho_p(E_F + eU)$. Bei höheren Spannungen ergibt sich ein zusätzlicher exponentieller Anteil bei dI/dU aus der Transmissionswahrscheinlichkeit $T(U)$ (vgl. (2.5)), der aus den Spektren ermittelt werden kann. Die ersten Spektroskopien zur Bestimmung der LDOS auf Einzelatomen wurden von Crommie *et al.* durchgeführt [21].

Inelastische Tunnelspektroskopie (ITS)

Mithilfe der inelastischen Tunnelspektroskopie lassen sich die Energie inelastischer Anregungen, Anregungswahrscheinlichkeiten und Lebensdau-

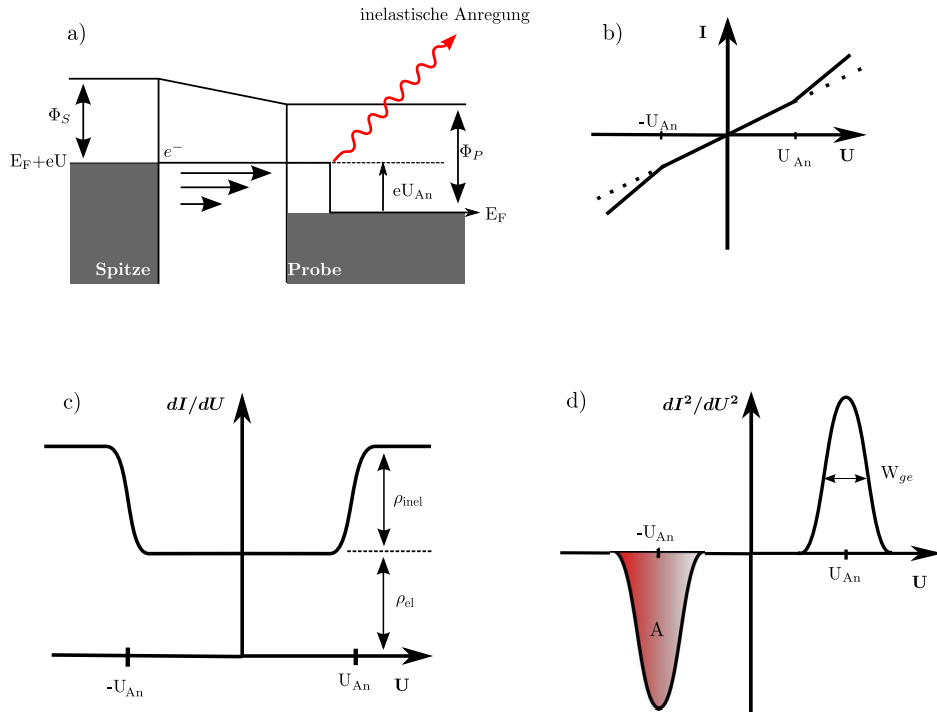


Abbildung 2.2: a) Schematische Darstellung eines inelastischen Anregungsprozesses mit einem RTM b) Storm-Spannungskurve c) dI/dU -Signal und d) d^2I/dU^2 -Signal mit den jeweiligen charakteristischen Eigenschaften bei einer inelastischen Anregung

ern der angeregten Zustände bestimmen. Im Bereich der Fermienergie, d. h. bei kleinen Spannungen, kann die LDOS der Probe ρ_p als konstant angenommen werden, womit der Strom I linear mit der Spannung U ansteigt. Die Elektronen tunneln bei angelegter Spannung zwischen Spitze und Probe elastisch in die freien Zustände oberhalb der Fermikante. Sobald die Elektronen die Energie $E^* = eU_{An}$ haben, die für eine inelastische Anregung notwendig ist, können sie Energie an die Probe übertragen (siehe Abbildung 2.2 a)). Dadurch gibt es mehr freie Zustände über der Fermienergie in der Probe, in die die Elektronen tunneln können. Folglich erhöht sich der Tunnelstrom, da sich neben dem elastischen zusätzlich ein inelastischer Tunnelkanal öffnet. In der Strom-Spannungskurve ist dies durch einen Knick bei der Spannung $U_{An} = E^*/e$, sowohl bei negati-

ven, als auch bei positiven Spannungen zu erkennen (Abbildung 2.2 b)). In der ersten Ableitung (dI/dU) erzeugen die Anregungen Stufen symmetrisch zur Fermikante (Abbildung 2.2 c)). Da die dI/dU -Kurve proportional zur Zustandsdichte ist, lässt sich dies in einen elastischen Anteil ρ_{el} und einen inelastischen Anteil (Stufenhöhe) ρ_{inel} aufteilen. Die Anregungswahrscheinlichkeit p des inelastischen Prozesses beschreibt das Verhältnis ρ_{el} zu ρ_{inel} . Bei sehr kleinen Anregungswahrscheinlichkeiten ($\rho_{inel} \ll \rho_{el}$) lassen sich die Stufen jedoch im Rauschen schwer erkennen. Deswegen ist es einfacher, die zweite Ableitung nach der Spannung d^2I/dU^2 zu messen, in der die Anregung als Maximum sowie auch als Minimum antisymmetrisch zum Ursprung zu erkennen ist (Abbildung 2.2 d))[15]. Die Fläche A unter den Extrema ist proportional zu ρ_{inel} und kann zur Bestimmung der Anregungswahrscheinlichkeit p verwendet werden.

Typischerweise zeigt die Spitze ein kleines Signal auf dem Substrat, das aus inelastischen Anregungen oder nicht ganz konstanter Zustandsdichte von Spitze oder Probe resultiert. Um von diesem Signal unabhängig zu werden, werden Spektren des Substrats und der zu untersuchenden Nanostruktur aufgenommen. Das Hintergrundsignal des Substrats wird vom Signal des Atoms abgezogen und daraufhin wird das korrigierte Signal analysiert.

Faltung/Energieauflösung Die gemessenen Extrema in den d^2I/dU^2 -Spektren werden, abgesehen von ihren intrinsischen Breiten, durch die Lock-in-Messung, die thermische Unschärfe und elektronisches Rauschen verbreitert. Das gemessene Signal f ist eine Faltung des intrinsischen Signals γ , der thermischen Verbreiterung χ , der Verbreiterung durch die Messmethode ϕ [22] und des elektronischen Rauschens ξ [23].

$$f = \gamma * \phi * \chi * \xi \quad (2.7)$$

Alle Funktionen können als Gaußfunktionen mit ihren jeweiligen Halbwertsbreiten W_γ , $W_\chi = 5,4 k_B T$, $W_\phi = 1,7 V_{mod}$ und W_ξ angenähert werden. Dabei ist T die Temperatur, k_B die Boltzmannkonstante und V_{mod} die Modulationsspannung des Lock-in-Verstärkers (siehe Abschnitt 2.2.2). Bei der Faltung aller Gaußfunktionen ergibt sich das gemessene d^2I/dU^2 -Signal f , welches eine verbreiterte Gaußfunktion mit der Halbwertsbreite

$$W_{ge} = \sqrt{(1,7V_{mod})^2 + (5,4 k_B T)^2 + W_\gamma^2 + (W_\xi)^2} \quad (2.8)$$

ist. Da die Temperatur T , die Modulationsspannung V_{mod} und die elektronische Verbreiterung W_{ξ} bekannt sind, kann die Breite des intrinsischen Signals W_{γ} leicht bestimmt werden. W_{γ} gibt anhand der Heisenberg-Unschärfe-Relation Aufschluss über die Lebensdauer τ des angeregten Zustandes:

$$W_{\gamma} \cdot \tau \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.9)$$

Anregungen Mit der ITS lassen sich die Energien der Anregungen sehr genau bestimmen, jedoch nicht deren Ursprung. Im Energiebereich der gemessenen Anregungen (meV) kommen Vibronen und magnetische Anregungen in Frage, die beide bereits mittels ITS gemessen wurden. Bei Molekülen auf Oberflächen konnten anhand der Schwingungsanregung verschiedene Isotope identifiziert werden [19]. Es sollte jedoch erwähnt sein, dass lediglich bei Molekülen und noch nicht bei metallischen Atomen auf Oberflächen Vibronen mit einem RTM nachgewiesen wurden. Spin-Flip-Anregungen an einzelnen Atomen, Clustern und Ketten sowie an dünnen Schichten (Magnonen) konnten an verschiedenen Systemen untersucht werden (siehe Abschnitt 3.2.4) [8, 9, 10, 24, 25, 26]. Unter bestimmten Umständen kann auch der Kondoeffekt zu solch einem Signal in der zweiten Ableitung führen [27], was in Abschnitt 3.2.3 diskutiert wird.

2.1.4 Spinpolarisiertes RTM (Sp-RTM)

Um einen magnetischen Kontrast der Probe zu erhalten, verwendet man eine magnetische Spitze. Bei ferromagnetischen Metallen wird durch die Austauschwechselwirkung die Zustandsdichte in ein Majoritäts- (n^{\uparrow})⁴ und ein Minoritätsband (n^{\downarrow}) aufgespalten (siehe Abbildung 2.3). Hieraus entsteht eine Spinpolarisation $P = (n^{\uparrow} - n^{\downarrow}) / (n^{\uparrow} + n^{\downarrow})$ an der Fermikante. Folglich zeigen zwei Ferromagneten, die durch eine Isolatorschicht getrennt sind, eine Abhängigkeit des Leitwerts G von der Magnetisierungsrichtung der beiden Elektroden zueinander [5]. Dieser Effekt wird Tunnelmagnetwiderstand (TMR)⁵ genannt und kann durch die getrennte Betrachtung der beiden Spinkänale (\uparrow und \downarrow) erklärt werden. Unter der Annahme, dass keine Spin-Flip-Prozesse vorkommen, ist der jeweilige spinpolarisierte Strom

⁴ $n^{\uparrow, \downarrow}$ beschreiben die spinpolarisierten Zustandsdichten, im Gegensatz zu ρ , die nicht-spinpolarisierte Zustandsdichte beschreibt

⁵engl.: tunnel magneto resistance

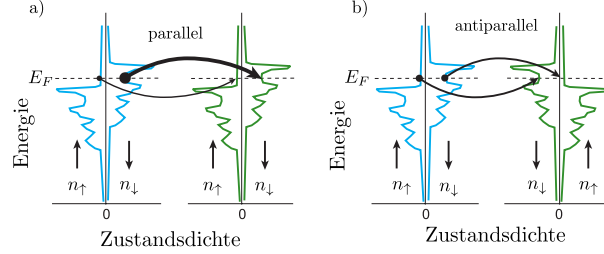


Abbildung 2.3: Darstellung der spinpolarisierten LDOS in paralleler a) und antiparalleler b) Ausrichtung nach [31]. Die Pfeile stellen die Tunnelwahrscheinlichkeit und somit den Tunnelstrom dar.

(angedeutet mit Pfeilen in Abbildung 2.3) proportional zu den Zustandsdichten (2.6) beider Elektroden an der Fermienergie. Daraus ergibt sich für die parallele Ausrichtung aus Abbildung 2.3 a):

$$G_p \propto n_s^\uparrow n_p^\uparrow + n_s^\downarrow n_p^\downarrow$$

und für die antiparallele aus Abbildung 2.3 b):

$$G_{ap} \propto n_s^\downarrow n_p^\uparrow + n_s^\uparrow n_p^\downarrow.$$

So ergibt sich G_p größer als G_{ap} für n_s^\downarrow und n_p^\downarrow jeweils größer oder kleiner als n_s^\uparrow und n_p^\uparrow . Bei Systemen mit n_s^\uparrow und n_p^\downarrow jeweils größer oder kleiner als n_s^\downarrow und n_p^\uparrow zeigt sich die inverse Abhängigkeit der Leitfähigkeit [28]. Für beliebige Winkel θ zwischen den Magnetisierungen ergibt sich eine winkelabhängige Leitfähigkeit G [29, 30]:

$$G = G_0(1 + P_s P_p \cos \theta) \quad (2.10)$$

wobei $P_{s/p}$ die Polarisation der beiden Elektroden darstellt.

Die bisherige Beschreibung ist allgemein für Tunnelexperimente gültig. Im Falle von Spitze und Probe als magnetische Elektroden erweiterten Wortmann *et al.* [32] das Tersoff-Hamann-Modell, indem die Wellenfunktion ψ durch einen Spinor ersetzt wird. Die Lösung lässt sich als Summe aus einem nicht-spinpolarisierten I_0 und einem spinpolarisierten Anteil I_P des Tunnelstroms schreiben:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{r}_0, U, \theta) &= I_0(\mathbf{r}_0, U) + I_P(\mathbf{r}_0, U, \theta) \\ &\propto \rho_s \bar{\rho}_p(\mathbf{r}_0, U) + \mathbf{m}_s \bar{\mathbf{m}}_p(\mathbf{r}_0, U, \theta). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Hierbei ist nach [32] $\bar{\rho}$ die integrierte Zustandsdichte und $\mathbf{m}_{s,p}$ jeweils die spinpolarisierte Zustandsdichte der Spitze und Probe, die im kollinearen Fall zu $\mathbf{m}_{s,p} = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})\mathbf{e}_z$ wird. Entsprechend ist $\bar{\mathbf{m}}_p$ die integrierte spinpolarisierte Zustandsdichte. Der Strom wird vom nicht-spinpolarisierten Anteil I_0 dominiert. Dies wird ersichtlich aus der größeren Zustandsdichte der Probe $\bar{\rho}_p$ im Vergleich zur polarisierten Zustandsdichte $|\bar{\mathbf{m}}|$. Aus einer Änderung des Tunnelstroms aufgrund der spinpolarisierten Zustandsdichte ergibt sich eine Anpassung der z-Position, die einen zusätzlichen Kontrast in der Topographie erzeugt. So konnte z. B. die 120°-Néel-Struktur von einer Monolage Mn auf Ag(111) atomar spinpolarisiert dargestellt werden [33]. Auch die Magnetisierungsrichtung von einzelnen Co-Atomen auf einer Monolage Mn auf W(110) kann aufgelöst werden [13].

Spinpolarisierte Spektroskopie

Bei der Spektroskopie wird die erste Ableitung des Stroms mithilfe eines Lock-in-Verstärkers gemessen. Durch Ableiten von (2.11) nach der Spannung erhält man:

$$\frac{dI}{dU}(\mathbf{r}_0, U) \propto \rho_s \rho_p(\mathbf{r}_0, E_F + eU) + \mathbf{m}_s \mathbf{m}_p(\mathbf{r}_0, E_F + eU), \quad (2.12)$$

was nur von den Zustandsdichten abhängig ist. Auch hier ergibt sich das Problem, dass die nicht-spinpolarisierte Zustandsdichte größer als die spinpolarisierte ist. Die Magnetisierungsänderung kann aber sogar bei einzelnen Atomen im variablen Magnetfeld gemessen werden [25, 11]. Mit einer festen Spannung kann eine dI/dU -Karte erstellt werden, die bei konstantem ρ_p eine Karte der magnetischen Momente bzw. die Magnetisierungsrichtung der Atome darstellt [11, 25].

2.1.5 Pump-Probe-Experimente

Bei einzelnen magnetischen Atomen auf Oberflächen stellt sich die Frage, ob der Grundzustand⁶ stabil ist. Hierzu lässt sich mit der inelastischen Tunnelspektroskopie nur eine Aussage über die Lebensdauer der angeregten Zustände treffen (vgl. Abschnitt 3.2.4) und man erhält somit nur indirekt einen Aufschluss über die Stabilität der Magnetisierung. Loth *et*

⁶Hier ist der magnetische Grundzustand des Objekts gemeint, der durch die Wechselwirkung mit dem Kristall instabil wird (vgl. Kapitel 3).

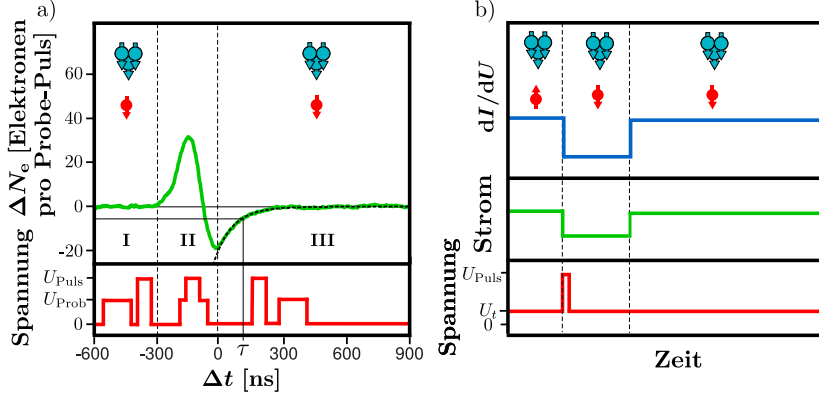


Abbildung 2.4: a) Darstellung der Elektronen pro Probe-Puls über dem Zeitintervall Δt eines Pump-Probe-Experiments von einem FeCu-Dimer auf $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$ nach [10], b) Darstellung des Stroms bzw. dI/dU -Signals eines Pump-Experiments mit langen Lebensdauern

al. [10] verwendeten zur Untersuchung der Lebensdauern der magnetischen Konfiguration von FeCu-Dimeren auf $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$ ein sogenanntes Pump-Probe-Experiment. Das System hat zwei entartete magnetische Grundzustände, die durch eine magnetische Anisotropiebarriere voneinander getrennt sind (siehe Kapitel 3). Zur Bestimmung der Lebensdauer einer der Grundzustände τ_G wird die spinpolarisierte Spitze über dem magnetischen Dimer positioniert. Zur Messung der Richtung des magnetischen Moments wird ein Spannungspuls (Probe-Puls) angelegt, der aufgrund der Magnetisierungsorientierung des Dimers zur Spitze für beide Grundzustände unterschiedliche Ströme erzeugt (vgl. Abschnitt 2.1.4). Die Anzahl der getunnelten Elektronen N_e während des Pulses wird anhand des gemessenen Stroms bestimmt. Die Energie der Elektronen des Probe-Pulses (eU_{Prob}) muss niedriger als die niedrigste Anregungsenergie E_{min} sein, bei der eine Ummagnetisierung des Dimers erreicht werden kann (vgl. Abschnitt 3.2.4). Der Anregungspuls (Pump-Puls) U_{Puls} , der höher als E_{min} gewählt wird, ermöglicht die Ummagnetisierung des Dimers. Dadurch verändert sich nach Gleichung (2.12) die Leitfähigkeit zwischen Spitze und Dimer und somit auch die Anzahl der tunnelnden Elektronen N_e pro Probe-Puls. Wird nun die Änderung der Anzahl der tunnelnden Elektronen in Bezug auf die Zeit zwischen Pump- und Probe-Puls gemessen, so kann

die Lebensdauer des präparierten Zustands bestimmt werden. Abbildung 2.4 a) zeigt ΔN_e mit $\Delta t = 0$ am Ende des Pump-Pulses über die Zeit Δt aufgetragen. Die Abbildung lässt sich in drei Abschnitte bezüglich der zeitlichen Abfolge der Pulse zueinander unterteilen: (I) Probe-Puls vor dem Pump-Puls, (II) die beiden Pulse überschneiden sich und (III) Probe-Puls nach dem Pump-Puls (schematisch dargestellt in Abbildung 2.4 a)). Im ersten Abschnitt (I) wird der Referenzstrom gemessen und somit resultiert $\Delta N = 0$. Dabei kann eine Ausgangskonfiguration, bei der die Magnetisierung von Spitze und Atom parallel ausgerichtet sind, angenommen werden. Im zweiten Abschnitt (II) wird zunächst eine Erhöhung von ΔN_e durch die Überlagerung beider Pulse gemessen, da der Tunnelstrom etwas stärker als linear mit der Tunnelspannung steigt. Weiterhin wird durch den Pump-Puls die Magnetisierung des Atoms in den antiparallelen Zustand gedreht und somit die Ausgangskonfiguration für den dritten Abschnitt (III) erreicht. Daher ergibt sich dort ΔN zunächst negativ, da sich das Atom in dem antiparallelen Zustand befindet. Dann relaxiert das Atom mit der charakteristischen Zeit τ_G wieder in den parallelen Grundzustand und ΔN steigt wieder auf null an. Da es sich um einen statistischen Zerfallsprozess handelt, lässt sich die Lebensdauer exponentiell anpassen und die Lebensdauer des antiparallelen Zustands auf ca. 100 ns bestimmen. Aufgrund der sehr kurzen Lebensdauer der Zustände mussten Loth *et al.* ein Pump-Probe-Experiment zur Messung verwenden und über mehr als 10^6 Pulse mitteln.

Dies ist die erste Messung der Lebensdauer eines magnetischen Grundzustands bei einem einzelnen Dimer (auf $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$) und lässt die Hoffnung auf das Speichern eines atomaren Bits aufleben. Jedoch sind die beobachteten Lebensdauern lediglich mit hohen Magnetfeldern ($B > 1 \text{ T}$) zu sehen und anscheinend trotzdem sehr kurz.

Falls die Lebensdauer des gemessenen Zustands länger wird, kann alternativ zu den Probe-Pulsen eine konstante Messspannung U_t anlegt und der Strom bzw. das dI/dU -Signal direkt als Funktion der Zeit gemessen werden (siehe Abbildung 2.4 b)). Die Stabilität des Atoms oder Clusters muss aufgrund der zeitlichen Auflösung des RTMs bedeutend länger als bei Loth *et al.* sein ($> \text{ms}$). Die aus der angelegten Messspannung resultierende Energie der Elektronen muss wie beim Probe-Puls niedriger als E_{\min} gewählt werden. Mithilfe eines Pump-Pulses kann die Magnetisierung des Atoms geändert werden, wodurch sich der gemessene Strom ändert. Falls die Lebensdauer des anderen Grundzustands endlich ist, schaltet das Atom

spontan zurück in den ursprünglichen Zustand.

2.2 Experimenteller Aufbau

Die beiden verwendeten RTMs operieren unter Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen. Dieses hohe Vakuum ist notwendig, um die Untersuchungen an einzelnen Atomen und Clustern ohne die Adsorption von Restgasatomen durchzuführen. Die experimentellen Aufbauten bestehen im Wesentlichen jeweils aus zwei Kammern: eine Vorbereitungs- und ein RTM-Kammer. In der RTM-Kammer befindet sich jeweils ein Heliumbadkryostat, der die Basistemperatur der RTMs auf 4,2K bringt. Beim Joule-Thomson-RTM (JT-RTM) gibt es zusätzlich einen Joule-Thomson-Kreislauf, mit dem unter Verwendung von ^4He Temperaturen bis 0,9 K erreicht werden [34]. Beim 4K-RTM lässt sich lediglich am Heliumbad durch Pumpen der Druck verringern und so die Temperatur auf ca. 2,5 K absenken. Beide RTMs besitzen eine supraleitende Spule, die ein Magnetfeld senkrecht zur Probenoberfläche erzeugen kann. Am Ort der Probe werden für das 4K-RTM 520 mT und für das JT-RTM 3T (allerdings wurden bis jetzt aus Sicherheitsgründen nur Felder ≤ 1 T verwendet) maximal erreicht. In den Vorbereitungskammern befinden sich jeweils eine Ionenkanone mit hochreinem Argongas (5.0), mehrere Elektronenstrahlverdampfer [35] (Fe, Mn) und ein LEED⁷. Das 4K-RTM besitzt zudem noch eine MEED⁸. Hiermit kann die Bedampfungsrate ermittelt werden. In der Vorbereitungskammer des JT-RTMs befindet sich zudem noch eine hochreine Stickstoffgasflasche (5.0) um Cu_2N -Inseln auf Cu(100) herzustellen. Die Probe und die Spitze können mit Manipulatoren und Transferstangen in den Kammern bewegt, auf verschiedene Positionen eingestellt und durch Elektronenbeschuss erhitzt werden. Zudem gibt zur Lagerung mehrerer Proben im UHV jeweils ein Probenkarussell und eine Schleuse, die die Beförderung der Proben in die Apparatur ermöglicht.

⁷Apparatur zur Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberfläche (engl.: Low Electron Energy Diffraction)

⁸Apparatur zur Beugung mittelergetischer Elektronen (engl.: Medium Electron Energy Diffraction)

2.2.1 Rastertunnelmikroskop

Beide RTMs sind im Eigenbau entstanden und bestehen aus einem Kupfergehäuse. Durch die Piezoelemente können die Proben relativ zur Spitze bewegt und so eine grobe Positionierung der Spitze vorgenommen werden. Zum Scannen der Probe wird ein Röhrenscanner verwendet. Da der Tunnelstrom stark vom Spitzen-Proben-Abstand abhängt, ist die mechanische Stabilität sehr wichtig. Die komplette Apparatur wird deshalb mit Luftdruckdämpfern von Trittschall und Vibrationen der Umgebung isoliert. Des Weiteren hängt das RTM während der Messung an Federn um eine zusätzliche Entkopplung von Vibrationen und besonders von Schall zu erreichen. Schwache Magnetfelder (≤ 100 mT) können durch die Erzeugung von Wirbelströmen zusätzliche mechanische Schwingungen dämpfen.

2.2.2 Elektronik

Da bei der Rastertunnelmikroskopie Ströme im Bereich von pA gemessen werden, muss die Elektronik möglichst rauscharm sein. Der Tunnelstrom wird am Ausgang des Kryostats mit einem Strom-Spannungs-Verstärker (IV-Konverter) um den Faktor 10^7 bis 10^9 V/A („FEMTO DLPCA-200“) gewandelt und das Spannungssignal in der Elektronik weiterverarbeitet. Trotz aller Bemühungen, das Rauschen zu minimieren, bleibt ein Hintergrundrauschen existent. Um dieses Rauschen bei der Spektroskopie zu verringern, wurden die dI/dU - und d^2I/dU^2 -Spektren mit einem Lock-in-Verstärker aufgenommen.

Lock-in-Verstärker

Für die Messungen der Ableitungen nach dem Strom wurde ein analoger Lock-in-Verstärker („EG-G Princeton Applied Research⁹ Model 5210“) verwendet. Der Verstärker moduliert eine zusätzliche Spannung V_{mod} mit hoher Frequenz ω auf die angelegte Spannung U , sodass sich der Strom zu:

$$I(t) = I(U) + \left. \frac{dI}{dU} \right|_U V_{\text{mod}} \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2I}{dU^2} \right|_U V_{\text{mod}}^2 \cos^2(\omega t) \quad (2.13)$$

ergibt. Durch die Entfaltung des Signals auf der gegebenen Frequenz aus der Tunnelspannung kann die erste (dI/dU) bei ω , wie auch die zweite Ableitung

⁹jetzt Ametek, Inc.

(d^2I/dU^2) bei 2ω gemessen werden. Die Phasenverschiebung durch den Tunnelstromkreis muss kompensiert werden, um das Signal zu maximieren. Bei der Messung des d^2I/dU^2 -Signals mit einem Lock-in-Verstärker hängt das Signal quadratisch von der Modulationsspannung V_{mod}^2 , invers von der Sensitivität S und proportional vom Strom I ab. Zusätzlich gibt es noch eine unbekannte Verstärkung durch den Lock-in-Verstärker, der durch Vergleich einer numerisch ermittelten ersten Ableitung mit einer integrierten zweiten Ableitung bestimmt wurde [36].

2.3 Proben- und Spitzenvorbereitung

Die Proben sind kommerziell erhältliche Einkristalle, die in verschiedene Kristallrichtungen geschliffen sind und somit über unterschiedliche Oberflächensymmetrien verfügen. Zur atomaren Reinigung der Substrate waren mehrere Zyklen von Ionenätzen mit Ar^+ der Energie E_I und anschließendem Ausheilen mit der Temperatur T_A (Elektronenbeschuss) nötig (siehe Tabelle 2.1). Das saubere Cu(100) wurde zusätzlich mit $360 \mu\text{C N}^+$ -Ionen bei 500 eV beschossen und anschließend auf 630 K erhitzt, um kleine quadratische Cu_2N -Inseln auf der Oberfläche (siehe Abbildung 2.5 e)) herzustellen [37]. Die Bedampfung mit einzelnen Atomen muss bei tiefen Temperaturen erfolgen, um die Diffusion der Atome auf der Oberfläche zu verhindern. Aus diesem Grund wurden die Atome direkt auf die Probe im RTM gedampft. Die Spitze wird aus einem $400 \mu\text{m}$ dicken Wolfram-Draht mit NaOH geätzt. Anschließend wird sie analog zu den Proben ionengeätzt und hoch erhitzt (siehe Tabelle 2.1). Zur Herstellung einer spinpolarisierten Spitze wurde auf die saubere Spitze Co, Fe oder Mn gedampft und danach leicht erhitzt. Dabei wurden von Fe und Co typischerweise zehn Monolagen und von Mn bis zu 50 Monolagen aufgebracht. Bei Mn/W-Spitzen lässt sich keine Aussage über die Richtung der Magnetisierung treffen, da Mn antiferromagnetisch ist, weshalb alle Richtungen möglich sein können. Die Fe/W-Spitze verfügt immer über eine Komponente der Magnetisierung senkrecht zur Spitzenachse [38, 39, 40] und kann somit die Spinpolarisation der Nanoobjekte in der Ebene der Probe abbilden. Co/W-Spitzen zeigen eine spontane Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche der Spitze und können somit die Spinpolarisation senkrecht zur Probenebene messen [41].

Probe	E_I [keV]	Zeit [min]	T_A [K]	Kristall- struktur	Sym- metrie
Cu(111)	1,5	30	750	fcc ^a	C_{3v}
Pt(111)	3	60	1000	fcc	C_{3v}
Cu(100)	1,5	30	750	fcc	C_{4v}
Ni(110)	3	30	850	fcc	C_{2v}
Cu ₂ N/Cu(100)	0,5	20	800	c(2x2)	C_{4v}, C_{2v}
W-Spitze	3	10	unb.	bcc ^b	–

Tabelle 2.1: Ionenenergie E_I , Zeit des Ionenätzens und Ausheiltemperatur T_A zur Kristall- und Spitzenvorbereitung, sowie Kristallstruktur und Symmetrie der Adatome auf den Substraten

^akubisch flächenzentriert engl.: face centered cubic

^bkubisch raumzentriert engl. body centered cubic

2.3.1 Substrate

In dieser Arbeit wurden sowohl paramagnetische (Cu, Pt) als auch ferromagnetische (Ni) Einkristalle als Substrat verwendet (siehe Tabelle 2.1), die alle die gleiche Kristallstruktur (fcc¹⁰) besitzen. Die Oberflächenorientierungen der Kristalle unterscheiden sich jedoch, sodass verschiedene Oberflächensymmetrien vorhanden sind. Abbildung 2.5 zeigt die schematische Darstellung der verschiedenen verwendeten Oberflächen sowie einige ihrer Topographieaufnahmen. Die Topographieaufnahme einer Cu(111)-Oberfläche ist in Abbildung 2.5 d), mit dem entsprechenden Modell einer (111)-Oberfläche in Abbildung 2.5 a) dargestellt. Die Adatome können auf einer solchen Oberfläche auf einem hcp¹¹- oder fcc-Adsorptionsplatz sitzen, was in der Topographieaufnahme des Substrats nicht unterscheidbar ist (Abbildung 2.5 d)). Beim hcp-Platz befindet sich ein Atom in der zweiten Kristalllage unter dem adsorbierten Atom (rot in Abbildung 2.5 a)), beim fcc-Platz (grün in Abbildung 2.5 a)) erst in der dritten. Pt(111) besitzt die gleiche Oberflächensymmetrie, allerdings hat Kupfer eine kleinere Zustandsdichte von 0,4/eV an der Fermikante E_F als Pt, das die größte Zustandsdichte an der Fermienergie aller 5d-Metalle von 3,4/eV aufweist [42]. Zur Untersuchung des Einflusses einer noch niedrigeren Zustandsdich-

¹⁰kubisch flächenzentriert engl.: face centered cubic

¹¹kubisch raumzentriert engl. body centered cubic

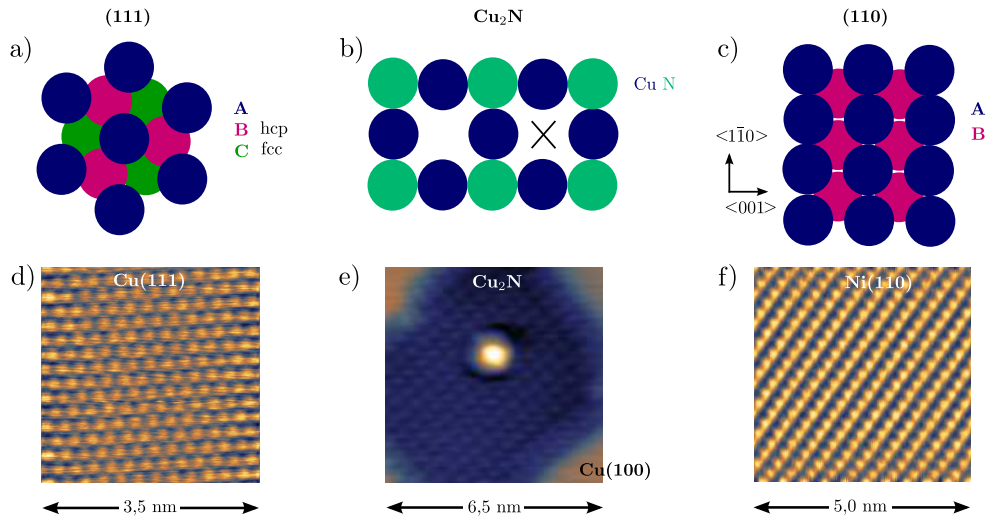


Abbildung 2.5: Modell einer a) fcc-(111)-Oberfläche, b) Cu₂N/Cu(100)-Oberfläche und c) fcc-(110)-Oberfläche, atomar aufgelöste Topographiebilder einer d) Cu(111)-Oberfläche, e) Cu₂N/Cu(100)-Insel mit einem Ho-Atom und f) einer Ni(110)-Oberfläche

te und einer weiteren Symmetrie auf das Atom, wurden Cu₂N-Inseln auf Cu(100) hergestellt (Abbildung 2.5 b)). In einer RTM-Topographie sehen die Inseln niedriger aus als die reine Cu(100)-Oberfläche, was durch die geringere Zustandsdichte erklärt werden kann [37]. Die c(2x2)-Symmetrie der Oberfläche ist in Abbildung 2.5 b) als Modell dargestellt. Auf dieser Oberfläche gibt es drei mögliche Adsorptionsplätze für die aufgedampften Atome: die Brückenposition über einem Cu-Atom, die Position über dem N-Atom und die Lochposition (Kreuz in Abbildung 2.5 b)) [8].

Ni(110) ist die am wenigsten dicht gepackte Oberfläche und hat eine deutlich erkennbare Anisotropie (Abbildung 2.5 c), f)). Aufgedampfte Atome lagern sich auf der zweiten Atomlage ab (Abbildung 2.5 c), f)). Dabei ist die Symmetrie aller Adsorptionsplätze, auch unter Berücksichtigung der tieferliegenden Atomlagen gleich. Diese Oberfläche wurde ausgewählt, da ihre starke Anisotropie die thermische Bildung einatomiger Ketten auf dem Substrat ermöglicht [43]. Die Magnetisierung des ferromagnetischen Ni(110)-Kristalls zerfällt aufgrund der Minimierung des Streufelds in magnetische Domänen und bildet deshalb keine Nettomagnetisierung

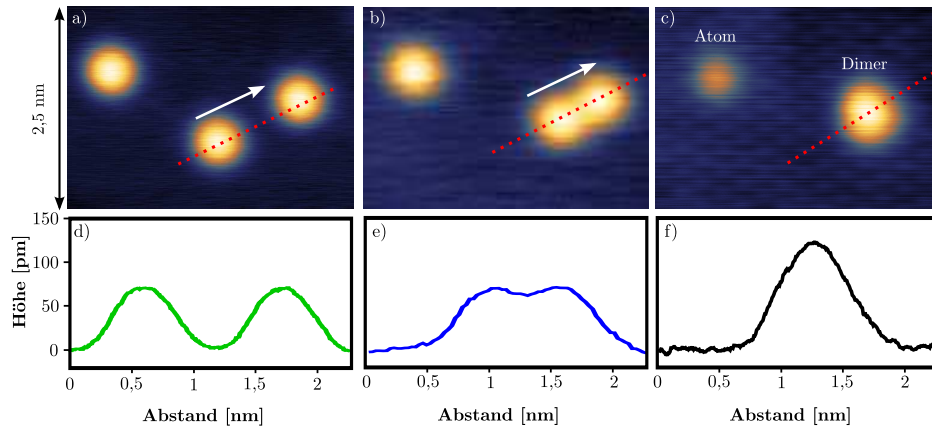


Abbildung 2.6: a)-c) Herstellung eines Dimers mittels atomarer Manipulation, d)-f) das jeweiligen Höhenprofil in den verschiedenen Stadien

aus. Die leichte Achse ist entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen orientiert, wobei durch die Formanisotropie bevorzugt die Magnetisierung in einer der vier $\langle 111 \rangle$ -Richtungen in der (110)-Probenebene liegt [44].

2.3.2 Herstellung von Dimeren und Ketten

Atomare Manipulation

Es ist möglich, einzelne Atome auf Oberflächen mithilfe der Spitze des RTMs zu verschieben. Eigler und Schweizer konnten als Erste Xe-Atome auf einer Ni(111)-Oberfläche bewegen [45]. Durch diese Technik lassen sich wohldefinierte Cluster und Ketten bilden, die sich z.B. auf ihre elektronischen oder magnetischen Eigenschaften hin untersuchen lassen [9, 46, 47]. Zudem lassen sich die magnetischen Wechselwirkungen der Atome auf der Oberfläche in Abhängigkeit von ihrem Abstand zueinander betrachten [11, 12, 25].

Um eine Bewegung der Atome auf den verwendeten Oberflächen zu erreichen, musste ein Tunnelwiderstand von ca. $40 \text{ k}\Omega$ eingestellt werden.

Dimere auf (111)-Oberflächen In Abbildung 2.6 a) ist ein Topographiebild von Co-Atomen auf Pt(111) mit einem Höhenprofil über zwei Atomen

(rote gestrichelte Linie) dargestellt. Eines der Atome wird mittels atomarer Manipulation [45, 48, 49, 20] in Richtung eines anderen Co-Atoms bewegt. In Abbildung 2.6 b) lässt sich die erfolgreiche Manipulation des Atoms erkennen. Die Höhe des Co-Atoms ist mit der Höhe vor der Manipulation identisch, d. h. es hat sich noch kein Dimer ausgebildet. Ein Dimer mit der vollständigen Hybridisierung der beiden Atome ist anhand eines erhöhten Topographiesignals (Abbildung 2.6 c)) zu erkennen, was durch eine weitere Bewegung des Atoms erreicht wurde. Das Höhenprofil in Abbildung 2.6 f) zeigt kein Minimum mehr zwischen den beiden Atomen wie noch in Abbildung 2.6 e) und somit nur noch ein Objekt. Die Herstellung von Gd-Dimeren geschieht völlig analog, sodass mithilfe der Topographie leicht überprüft werden kann, ob sich ein Dimer ausgebildet hat. Es ist anzunehmen, dass die Dimere sich immer in die energetisch günstigste Konfiguration anlagern, da durch die Manipulation mit der Spitze ausreichend Kraft übertragen wird. Ist das Dimer hergestellt, lässt er sich durch atomare Manipulation weder bewegen noch in einzelne Atome zerlegen.

Ketten auf (110)-Oberflächen Auf ähnliche Weise lassen sich Mn-Ketten auf Ni(110) herstellen. In Abbildung 2.7 a)-c) ist die Herstellung eines Mn-Trimers dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die atomare Manipulation in Richtung der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung durchgeführt ist. Die Manipulation senkrecht dazu erweist sich durch die höhere Barriere als sehr schwierig, da dadurch ein Ni-Atom des Substrats mit dem Mn-Atom getauscht werden kann. Daher ist die Herstellung der Ketten sehr aufwendig, da die Atome teilweise einige zehn Nanometer entlang der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung bewegt werden mussten. Des Weiteren stellt sich heraus, dass Ketten mit mehr als vier Atomen, durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten von Ni und Mn [50], nicht stabil waren. Nach der Herstellung zerfiel ein Pentamer nach wenigen Minuten wieder in ein Dimer und ein Trimer, weshalb nur Ketten bis zu einer Länge von vier Atomen untersucht wurden.

Thermische Herstellung von Ketten

Die ursprüngliche Idee zur Herstellung der Mn-Ketten war die thermische Diffusion auf der Ni(110)-Oberfläche, die aufgrund der Anisotropie der Oberfläche [43] in Ketten resultiert. Allerdings stellt sich eine Oberflächenlegierung mit einer $c(2 \times 2)$ -Struktur ein, wenn Mn bei Raumtemperatur aufgedampft wird [51, 52]. Im untersuchten Temperaturbereich ($4,2 \text{ K} < T \leq$

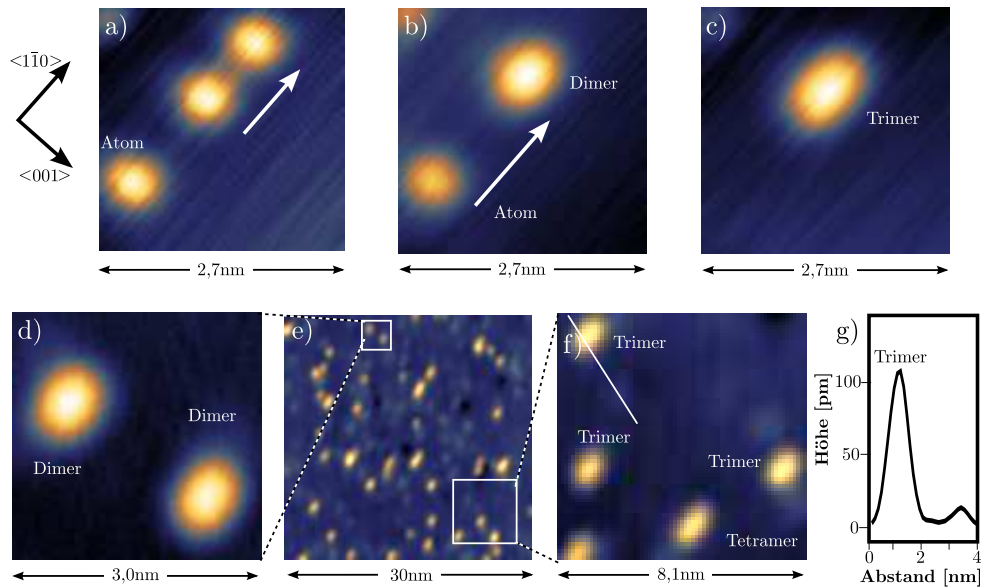


Abbildung 2.7: a)-c) Herstellung eines Mn-Trimers auf Ni(110) mittels atomarer Manipulation in Richtung der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung, d)-f) thermische Herstellung von Mn Ketten auf Ni(110) g) Höhenprofil eines Trimers und eingebetteten Mn-Atoms entlang der in f) eingezeichneten Linie

≈ 170 K) konnte die Bildung einer Überstruktur mit LEED-Messungen ausgeschlossen werden. Die regelmäßige Durchmischung konnte somit unterdrückt werden.

Die Diffusion wurde jedoch nicht unterdrückt und es konnten sich sowohl Mn-Cluster, als auch atomar eindimensionale Ketten thermisch bilden (siehe Abbildung 2.7 e)). In den vergrößerten Topographien (Abbildung 2.7 d), f)) sind Dimere, Trimere und Tetramere dargestellt. Allerdings stellte sich heraus, dass die Diffusionsbarriere und die Barriere des Vermischens der Substratatome mit den Adatomen ungefähr gleich groß waren. Daher war es nicht möglich, nur die Diffusion der Atome ohne den Austausch der Mn-Atome mit den Ni-Atomen des Substrats zu erreichen. Das Höhenprofil eines eingebetteten Mn-Atoms im Vergleich zu einem Trimer aus Abbildung 2.7 f) (weiße Linie) ist in Abbildung 2.7 g) dargestellt.

3 Magnetismus

In der vorliegenden Arbeit wird der Magnetismus von einzelnen Atomen und kleinen Clustern auf Oberflächen untersucht. Die Wechselwirkung des Atoms mit dem Substrat spielt dabei eine entscheidende Rolle für dessen magnetische Eigenschaften. In der Literatur gibt es jedoch kein zufriedenstellendes Modell zur Beschreibung des Magnetismus einzelner Atome auf einem Substrat. Deshalb wird die Theorie eines magnetischen Atoms auf einer Oberfläche, ausgehend von einem freien Atom, entwickelt. Weiter werden die Austauschwechselwirkungen zwischen magnetischen Atomen in einem Cluster und zum Substrat erläutert.

3.1 Magnetismus von freien Atomen

3.1.1 Die Austauschwechselwirkung

Der Magnetismus resultiert aus dem Pauliprinzip und der Coulomb-Wechselwirkung. Zur Erklärung des Effekts sind ein He-Atom oder zwei H-Atome mit insgesamt zwei Elektronen zu betrachten. Die Wellenfunktion der Elektronen ψ_i am Ort \mathbf{r}_i bildet dann entweder einen Singulett- (antisymmetrische Spinwellenfunktion) mit der Energie E_S oder einem Triplett-Zustand (symmetrische Spinwellenfunktion) mit der Energie E_T . Die Energiedifferenz der beiden Zustände ergibt die Austauschkonstante

$$J_{\text{ex}} = E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \hat{H}_{e-e} \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.1)$$

dabei ist \hat{H}_{e-e} das Coulombpotential der beiden Elektronen und lässt sich in einen spinabhängigen und einen spinunabhängigen Teil des effektiven Hamiltonoperators zerlegen:

$$\hat{H}_{e-e} = \frac{1}{4}(E_S - 3E_T) - J_{\text{ex}} \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2 \quad (3.2)$$

Für $J_{\text{ex}} < 0$ führt die Kopplung zu ferromagnetischem und für $J_{\text{ex}} > 0$ zu antiferromagnetischem Verhalten. Dabei konkurrieren Coulombabstoßung und Austauschwechselwirkung miteinander und bestimmen den Grundzustand [53]. Heisenberg erweiterte das Modell auf ein Vielteilchensystem:

$$\hat{H}_{\text{ex}} = -J_{ij} \sum_{i < j} \hat{\mathbf{s}}_i \hat{\mathbf{s}}_j \quad (3.3)$$

wobei J_{ij} symmetrisch ist. Innerhalb magnetischer Atome spielt die Austauschwechselwirkung für die magnetischen Eigenschaften des Atoms eine entscheidende Rolle.

3.1.2 Die Spin-Bahn-Wechselwirkung

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist zwei Größenordnungen kleiner als die Austauschwechselwirkung. Die Relativbewegung zwischen Elektron und Kern ergibt ein resultierendes Magnetfeld, das mit dem Spin der Elektronen wechselwirkt. Die Zeemann-Energie des Elektrons ergibt sich zu:

$$E_z = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{H} \quad \text{mit} \quad \boldsymbol{\mu} = -g\mu_B \mathbf{S} \quad (3.4)$$

wobei $\boldsymbol{\mu}$ das magnetische Moment, \mathbf{H} das induzierte Magnetfeld aus der Relativbewegung des Elektrons, μ_B das Bohrsche Magneton, g der Landé-Faktor (≈ 2 für ein Elektron) und \mathbf{S} der Gesamtspin des Atoms ist. Hieraus lässt sich der klassische Spin-Bahn-Hamiltonoperator herleiten:

$$H_{\text{so}} = -\frac{e\hbar^2}{2m_e c^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \mathbf{S} \mathbf{L} = \xi r \mathbf{S} \mathbf{L} \quad (3.5)$$

mit m_e , der Masse des Elektrons, \hbar , dem Planckschen Wirkungsquantum, ϕ , das Coulombpotential und ξ , der Spin-Bahn-Konstante. \mathbf{L} ist der klassische Gesamtdrehimpuls. In der Quantenmechanik werden die Vektoren aus (3.5) zu den Operatoren $\hat{\mathbf{S}}$ und $\hat{\mathbf{L}}$. Unter Betrachtung der Spin-Bahn-Wechselwirkung verlieren L_z und S_z die Eigenschaft guter Quantenzahlen, d. h. sie sind nicht notwendigerweise ein Vielfaches von $1/2$. Zur Beschreibung des Systems können weiterhin L und S sowie der Gesamtdrehimpuls $J = L + S$ und deren z -Komponente J_z verwendet

werden. Die Zusammensetzung des Zustandes aus den Anteilen der verschiedenen Quantenzahlen äußert sich beim Anlegen eines Magnetfelds in der Zeemann-Energie, sodass sich der Landé-Faktor zu

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.6)$$

ergibt.

Aus der Minimierung der Summe aus Coulombenergie, Austauschenergie und Spin-Bahn-Energie ergeben sich die drei Hundschen Regeln, mit denen der Grundzustand eines Atoms bestimmt werden kann:

- Die Elektronen koppeln zu maximalen Spin S .
- Die Elektronen koppeln zu maximalem Drehimpuls L .
- Bei weniger als halbvollen Schalen wird der Gesamtdrehimpuls J minimal, bei mehr als halbvollen maximal.

Zur exakten Beschreibung ist es erforderlich, zur Lösung der relativistischen Dirac-Gleichung überzugehen. Der Spin und auch die oben erläuterten Wechselwirkungen sind in der Dirac-Gleichung enthalten und können durch semiklassische Näherung aus ihr hergeleitet werden [54]. Der Hamiltonoperator der Dirac-Gleichung vertauscht mit den Operatoren $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{J}_z , sodass es ausreichend ist, das System mit den Quantenzahlen J und J_z zu beschreiben. Der Grundzustand wird dadurch in einem Multiplett mit $2J + 1$ entarteten Zuständen beschrieben. Hierzu lässt sich jeder Eigenzustand durch das Tensorprodukt von $|LL_z\rangle$ und $|SS_z\rangle$ ausdrücken:

$$|JJ_z\rangle = \sum_{L_z, S_z} c_{L_z, S_z} |LL_z\rangle |SS_z\rangle \quad (3.7)$$

$$(3.8)$$

wobei c_{L, m_S} die Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind. Im maximalen Multiplett berechnen sich die Quantenzahlen zu: $J = L + S$ und $J_z = L_z + S_z$. Dabei steht X_z für die jeweiligen z-Komponenten von J, L, S .

3.2 Magnetismus von Atomen auf nichtmagnetischen Oberflächen

Ein magnetisches Atom ändert seine Eigenschaften auf einer Oberfläche stark. Die offensichtlichste Veränderung ist eine maximale Symmetriebrechung durch die Oberfläche. Zusätzlich beeinflusst das Kristallfeld des Festkörpers die Eigenschaften des Atoms. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte wurde das relativistische Modell entwickelt. In dieser Arbeit wurden sowohl $3d$ -Elemente (Fe und Co), als auch $4f$ -Elemente (Ho, Gd) verwendet. Beide haben ein nicht ganz voll besetztes Orbital und somit ein magnetisches Moment. Allerdings liegen die $3d$ -Orbitale im Gegensatz zu den energetisch tieferliegenden $4f$ -Orbitalen an der Fermikante. Bei der Adsorption eines Atoms auf einer Oberfläche bewirken die Wechselwirkungen zum Substrat eine Veränderung des kugelsymmetrischen Potentials des freien Atoms. Das magnetische Moment der Seltenen Erden wird dadurch nur wenig beeinträchtigt. Die Eigenzustände der $3d$ -Elemente mischen jedoch und das Bahnmoment wird durch die Entstehung von d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -, d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen unterdrückt. Als Folge davon ist auch das magnetische Bahnmoment μ_l [53, 55] kleiner als das des freien Atoms, aber immer noch größer als im Festkörper. Das Bahnmoment μ_l eines Atoms auf einer Oberfläche ist sehr groß im Vergleich zum Festkörper [7].

3.2.1 Das Kristallfeld

Die Coulomb-Potentiale der Atome des Substrats werden als Kristallfeld bezeichnet und heben die Entartung der Orbitale des adsorbierten Atoms auf. Die Orbitale, die in Richtung des benachbarten Substratatoms zeigen, sind durch die Coulombabstoßung energetisch ungünstiger. Daraus folgt eine starke Abhängigkeit der Energie der verschiedenen Orbitale von der Kristallsymmetrie. Die Aufspaltung der Energie der Zustände Δ hängt von der Stärke des Kristallfelds ab. Falls das Kristallfeld schwach (kleiner als die Austauschwechselwirkung) ist, ergibt sich der Grundzustand weiterhin durch die Hundschen Regeln bzw. die intra-atomaren Kräfte. Daraus resultiert ein hoher Spinzustand. Im Fall des stärkeren Kristallfelds werden die Austauschwechselwirkungen innerhalb des Atoms gebrochen und es ergibt sich ein niedriger Spinzustand. Da das Kristallfeld auf die Orbitale wirkt, beeinflusst es nur den räumlichen Teil der Wellenfunktion und somit

den Bahndrehimpuls. Auf den Spinanteil der Wellenfunktion wirkt das Kristallfeld nicht direkt. Des Weiteren hat das Kristallfeld in beiden Fällen zur Folge, dass sowohl die Erwartungswerte von $\langle \hat{L}_i \rangle$ und $\langle \hat{S}_i \rangle$, als auch die magnetischen Momente irrationale Werte annehmen können [56, 57]. Wird \mathbf{L} und \mathbf{S} mit zweiter Ordnung Störungstheorie berechnet, ergibt sich abhängig von der Richtung der leichten bzw. harten Achse ein anisotroper Erwartungswert $\langle \hat{L} \rangle$ [56]. Unter Betrachtung der Spin-Bahn-Kopplung konnte Bruno [58] einen Zusammenhang zwischen der Änderung des Bahnmoments und der Magnetischen-Anisotropie-Energie (MAE) herleiten

$$MAE \propto \xi(L_l - L_s). \quad (3.9)$$

Dabei sind L_l das Bahnmoment in der magnetisch leichten und L_s in der harten Achse. Experimentell wurde dies von Weller *et al.* [59] erstmals mit Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie mit zirkular polarisierter Röntgenstrahlung (XMCD¹) bestätigt. Diese Methode kann elementspezifisch den Bahndrehimpuls und den Spin messen.

3.2.2 Relativistische Beschreibung

In der quantenmechanischen Beschreibung werden Zustände mit verschiedenen J_z und aus verschiedenen Multipletts von J durch das Kristallfeld miteinander gemischt. Die neuen Zustände können wieder in einem Multiplett zusammengefasst werden. Dabei ist es meist ausreichend, nur das energetisch niedrigste Multiplett zu betrachten, da alle in dieser Arbeit betrachteten Experimente bei tiefen Temperaturen ($< 5,5$ K) durchgeführt wurden und somit nur das niedrigste Multiplett besetzt ist. Die Zustände in diesem Multiplett werden mit dem effektiven Spin \tilde{S} beschrieben. Die Anisotropie von $\langle \hat{L}_z \rangle$ (vgl. (3.9)) wird durch den richtungsabhängigen g -Faktor beschrieben. Der entsprechende Hamiltonoperator mit der Grundzustandsenergie E_0 , der Zeemannenergie E_z und den Termen des Kristallfeldes lautet

$$\hat{H}_{\text{eff}} = E_0 + E_z + \sum_{n=2}^{\text{gerade}} \sum_{m=-n}^n B_n^m \hat{O}_n^m(\tilde{S}). \quad (3.10)$$

¹engl.: x-ray magnetic circular dichroism

$\hat{O}_n^m(\tilde{S})$ sind die Stevensoperatoren (siehe Anhang A.1) [60] mit der Ordnung n des effektiven Spins \tilde{S} . B_n^m sind die zugehörigen Koeffizienten. Die Stevensoperatoren sind die Entwicklung des Kristallfelds nach Drehimpulsoperatoren und spiegeln folglich die Symmetrie des Atoms auf dem Substrat wider. Durch die Zeitumkehrsymmetrie sind nur gerade Ordnungen erlaubt [57, 61], weshalb nur über die geraden Operatoren summiert wird. Nicht alle Operatoren sind notwendig um die Symmetrie des Kristalls vollständig zu beschreiben, sodass einige Koeffizienten verschwinden (siehe Anhang A.1) [57]. Bei hohen Symmetrien und einer Zeemannenergie, die niedriger als die Aufspaltung der Zustände ist, kann ein vereinfachter, minimaler Hamiltonoperator verwendet werden [62]. Bei diesem werden nur die erste Ordnung der Zeemannenergie, sowie jene Stevensoperatoren, bei denen nur reine Potenzen von \hat{S}_z bzw. \hat{S}_\pm auftreten in niedrigster Ordnung berücksichtigt:

$$\hat{H}_{\min} = \mu_B \mathbf{H} g \hat{\mathbf{S}} + D \hat{S}_z^2 + \sum_{n=2}^{\text{gerade}} E_n (\hat{S}_+^n + \hat{S}_-^n) \quad (3.11)$$

Der erste Term ist die Zeemannenergie E_z mit dem magnetischen Feld \mathbf{H} und dem g -Faktor, der in der allgemeinen Form ein Tensor ist. Die Einträge des Tensors können nach (3.6) bei paralleler Kopplung von Spin- und Bahndrehimpuls nur zwischen 1 (reiner Bahndrehimpuls) und 2 (reiner Spin) liegen. D ist die niedrigste Ordnung der uniaxialen magnetischen Anisotropie in Richtung der z -Achse (normalerweise die Richtung senkrecht zur Oberfläche). E_n ist die Konstante für die n -zählige Anisotropie in der xy -Ebene (normalerweise die Probenebene). Die Operatoren \hat{S}_\pm wirken im \tilde{S} -Multipllett und somit muss $n \leq 2\tilde{S}$ werden.

Die Verwendung des minimalen Hamiltonoperators \hat{H}_{\min} mit $\tilde{S} = S$ ist weit verbreitet und wird vor allem bei magnetischen Molekülen oft verwendet [63, 64]. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass für den effektiven Spin \tilde{S} der Gesamtdrehimpuls J eine bessere Beschreibung als der bisher verwendete Spin S darstellt. Dadurch gibt es in einem Multipllett mehr Zustände ($2J+1$ anstatt $2S+1$), sodass ein Multipllett mit größerer Multiplizität verwendet wird. Die Anisotropiekonstanten D , E_n lassen sich mit den Änderungen des Bahnmoments in Beziehung bringen [56]:

$$D \propto \lambda^2(L_{\parallel} - L_{\perp}), \quad E_n \propto \lambda^2(L_x - L_y), \quad (3.12)$$

3.2 Magnetismus von Atomen auf nichtmagnetischen Oberflächen

mit $\lambda = \xi/2s$ als Spin-Bahn-Konstante. Hierbei sollte beachtet werden, dass (3.12) eine vereinfachte Darstellung ist, die nichtentartete magnetische Zustände annimmt.

Im einfachsten Fall ($\mathbf{H} = 0$ und $n > 2S$) reduziert sich \hat{H}_{\min} auf die uniaxiale MAE $D\hat{J}_z^2$. Die Eigenzustände sind alle $|J_z\rangle$ mit den Eigenenergien E_i , welche auf einer Parabel liegen (Abbildung 3.1 a) mit $D < 0$). Es gibt einen zweifach entarteten Grundzustand mit unterschiedlichen Vorzeichen bei $|\pm J\rangle$, die durch eine Barriere der MAE voneinander getrennt sind. Die Höhe der Barriere K ist die klassische MAE-Konstante und entspricht dem Energieunterschied bei einer Drehung des magnetischen Moments um 90° aus der leichten Richtung. Der Zusammenhang zwischen D und K lässt sich durch das Korrespondenzprinzip zwischen der Quantenmechanik und der klassischen Darstellung herstellen: $\cos \theta = \frac{J_z}{J} \rightarrow K = D\mathbf{J}^2$, wobei θ der Winkel zwischen der leichten Achse und der Magnetisierung ist.

Beim Anlegen eines Magnetfeldes $\mathbf{H} \neq 0$ hebt sich die Entartung der Zustände auf, da diese entsprechend der Zeemannenergie gegeneinander verschoben werden. Beim Hinzunehmen der Anisotropiekomponenten in der Ebene $E_n(\hat{J}_+^n + \hat{J}_-^n)$ sind die Zustände $|J_z\rangle$ keine Eigenzustände mehr. Die neuen Eigenzustände sind eine Linearkombination aus verschiedenen $|J_z\rangle$, die sich um n unterscheiden (siehe (3.11)):

$$|\psi_1\rangle = \alpha_1 |J\rangle + \alpha_2 |J - n\rangle + \alpha_3 |J - 2n\rangle \dots \quad (3.13a)$$

$$|\psi_2\rangle = \beta_2 |J - 1\rangle + \beta_2 |J - 1 - n\rangle + \beta_2 |J - 1 - 2n\rangle \dots \quad (3.13b)$$

$$\vdots \quad \vdots \quad (3.13c)$$

$$|\psi_{2J+1}\rangle = \gamma_1 |-J\rangle + \gamma_2 |-J + n\rangle \dots \quad (3.13d)$$

Je nach der Größe von J und n ergeben sich mehrere Linearkombinationen aus gleichen $|J_z\rangle$, jedoch mit verschiedenen Koeffizienten und Phasen. Wird ein reiner J_z -Zustand präpariert, so kann er in einen anderen J_z -Zustand übergehen, insbesondere auch in einen energetisch niedrigeren Zustand. Durch diesen Übergang kann ein Zustand ohne Energieaufwand die MAE-Barriere überwinden, was „Tunneln der Magnetisierung“ genannt wird [64]. In Abbildung 3.1 b) sind diese mit der gleichen Farbe markiert ($J = 5/2$ und einer zweizähligen Symmetrie $n = 2$). Sobald sich die beiden Grundzustände miteinander mischen, ist es unmöglich, einen magnetisch stabilen Grundzustand zu erhalten, da diese beiden immer wieder ineinander übergehen können. Dieser Übergang kann dann durch

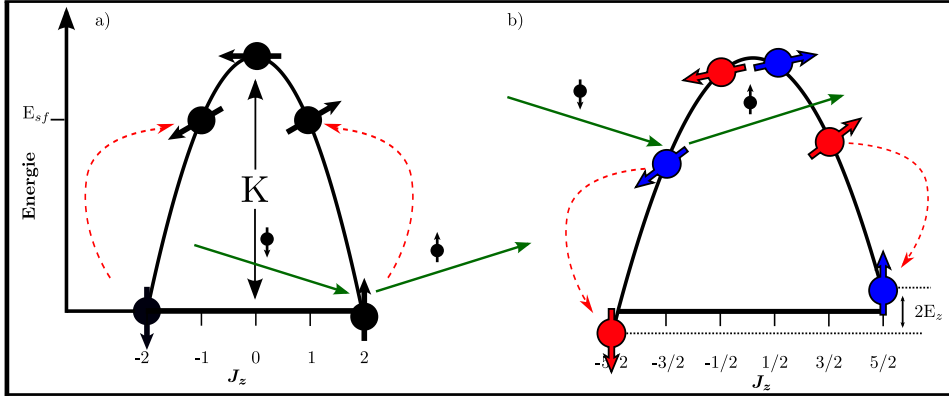


Abbildung 3.1: a) Darstellung der uniaxialen MAE am Beispiel $J = 2$ und $D < 0$ und des Anregungsprozesses (roter Pfeil) mit der Energie E_{sf} b) Darstellung der MAE mit zweizähliger Ebenenanisotropie, Magnetfeld und Abregungsprozess

das Anlegen eines Magnetfeldes unterdrückt werden.

Quantenzahl J

Zur Bestimmung der Quantenzahl J des Atoms auf der Oberfläche kann bei Atomen auf Isolatoren die Quantenzahl des freien Atoms angenommen werden, da es ebenfalls nur eine sehr schwache Hybridisierung mit dem Substrat gibt. Bei den $4f$ -Elementen wird von der Quantenzahl der Atome im Festkörper ausgegangen, da es nur eine leichte Hybridisierung der $4f$ -Schale mit dem Substrat gibt. Bei $3d$ -Atomen allerdings ist das Bahnmoment im Festkörper stark unterdrückt, was für Atome auf Oberflächen jedoch nur teilweise zutrifft [7]. Die $3d$ -Orbitale des Atoms hybridisieren mit dem Substrat, wodurch sich eine spinpolarisierte Elektronenwolke bildet. Deshalb kann das Atom nicht als einzelnes Objekt betrachtet werden, sondern das gesamte System muss betrachtet werden. Der Hamiltonoperator, der das gesamte System beschreibt und alle Elektronen beinhaltet, vertauscht mit \hat{J}_{tot}^2 und somit muss J_{tot} ein Vielfaches von $1/2$ sein. Da nicht alle Elektronen berechnet werden können, lässt sich J_{tot} nur schwierig bestimmen. Daher werden *ab-initio*-Rechnungen benötigt, um die Quantenzahl J abzuschätzen. Betrachtet man ausschließlich die spinpolarisierte

Zustandsdichte des Atoms auf dem Substrat, muss J nicht unbedingt ein Vielfaches von $1/2$ sein [25, 65].

3.2.3 Auswahl der Atome und Symmetrien für ein stabiles magnetisches Moment

Die Stabilität eines magnetische Moments einzelner Atome auf Oberflächen hängt von der Symmetrie des Kristallfeldes und der Quantenzahl J ab. J kann anhand der Eigenschaften des Festkörpers für alle Seltenen Erden bestimmt werden. Die Wahl des Substrats bestimmt die Symmetrie, sodass vorher gesagt werden kann, bei welchem $4f$ -Atom in vorgegebener Symmetrie ein stabiles magnetisches Moment zu erwarten ist. Um dies zu erreichen, sollte es keine Kopplung der Grundzustände geben. Somit ergibt sich eine einfache Auswahlregel, die von der Quantenzahl J und der Symmetrie des Substrats abhängt. Die Kopplung der Grundzustände ergibt sich bei dem Verhältnis von

$$\frac{2J}{m'} = k \quad k \in \mathbb{N} \quad (3.14)$$

wobei m' die niedrigste Potenz der Stevensoperatoren der entsprechenden Symmetrie für $m > 0$ ist (vgl. Abschnitt 3.2.2). Folgende Grundzustände können bei einer Kombination von Stevensoperatoren mit der Kopplung der J_z -Zustände mit dem Abstand $2J$ erwarten werden ($D < 0$):

$$|\psi_J\rangle = \alpha_J |J\rangle + \alpha_{J-m} |J-m\rangle \dots + \alpha_{-J+1} |-J+1\rangle \quad (3.15a)$$

$$|\psi_{-J}\rangle = \beta_{-J} |-J\rangle + \beta_{-J+m} |-J+m\rangle \dots + \beta_{J-1} |J-1\rangle \quad (3.15b)$$

Durch einen Spin-Flip-Prozess mit einem Substratelektron können die beiden Grundzustände ineinander übergehen. Bei einem solchen System stellt sich unterhalb einer bestimmten Temperatur, der Kondotemperatur T_K , ein Vielteichen-Singulettzustand als Grundzustand ein, welcher das magnetische Moment unterdrückt. Dieses Phänom wird als Kondoeffekt beschrieben [66]. Die Bedingung zur Entstehung dieses Zustands ist durch

$$\frac{2J-1}{m'} = k \quad k \in \mathbb{N}. \quad (3.16)$$

gegeben. Die Stärke der Kopplung hängt mit der Kondotemperatur zusammen, d. h. bei großen Gesamtdrehimpulsen und einer großen MAE wird

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
	5/2	4	9/2	4	5/2	7/2	6	15/2	8	15/2	6	7/2
C_{2v}	⊗	⊖	⊗	⊖	⊗	⊗	⊖	⊗	⊖	⊗	⊖	⊗
C_{3v}	★	★	★	★	★	⊗	⊖	★	★	★	⊖	⊗
C_{4v}	⊗	⊖	⊗	⊖	⊗	⊗	⊖	⊗	⊖	⊗	⊖	⊗
C_{6v}	★	★	★	★	★	⊗	⊖	★	★	★	⊖	⊗

Tabelle 3.1: Seltene Erden mit $J \neq 0$ in verschiedenen Kristallfeldern; ⊗: Kondoeffekt, ⊖: Kopplung der Grundzustände, ★: mögliche Konfiguration für ein stabiles magnetisch Moment

der Kondoeffekt stark unterdrückt [27, 62].

Bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten stellt sich jedoch bei einer dreizähligen Symmetrie ($m' = 3$) heraus, dass der Übergang zwischen den beiden Grundzuständen für ungerade Werte für k verboten ist, obwohl die Bedingung (3.16) bzw. (3.14) erfüllt ist. Dies resultiert aus der Erfüllung der Zeitumkehrinvarianz dieses Übergangs. Um ein System zu finden, bei dem ein stabiles magnetisches Moment möglichen ist, sollte es keine Übergangsmöglichkeit zwischen den magnetischen Grundzuständen geben (siehe Anhang A.2).

Das Verhalten aller Seltenen Erden mit $J \neq 0$ bezüglich der Kopplung der Grundzustände ist in Tabelle 3.1 für alle möglichen Oberflächensymmetrien zusammengestellt. Die Systeme, bei denen die magnetischen Grundzustände stabil sein könnten, sind mit ★ gekennzeichnet.

3.2.4 Bestimmung der MAE mit ITS

Eine mögliche Methode, mit einem RTM die MAE zu bestimmen, ist die ITS. Im Rahmen der relativistischen Beschreibung wird diese jetzt erklärt. Ein Elektron tunnelt von der Spitze des RTMs in das magnetische Atom auf der Oberfläche. Durch die Streuung mit einem energetischen Elektron kann das Atom auf der Oberfläche magnetisch angeregt werden. Der Streuprozess kann als eine Elektron-Elektron-Streuung betrachtet werden. Dabei ist die Coulomb-Wechselwirkung die dominierende Wechselwirkung bzw. die daraus resultierende Austauschwechselwirkung. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung des getunnelten Elektrons mit dem Atom ist zwei Größenordnungen kleiner und kann folglich vernachlässigt werden.

3.2 Magnetismus von Atomen auf nichtmagnetischen Oberflächen

Die Elektron-Phonon-Streuung wird in diesem Modell nicht berücksichtigt, da sie den Spin des Systems nicht ändert. Wie in Abschnitt 3.1.1 erklärt wurde, kann die Coulombwechselwirkung in einen spinunabhängigen und einen spinabhängigen (Heisenberg-)Anteil aufgespalten werden. Der Heisenbergterm beschreibt den Transfer von s_z des Elektrons auf S_z des Atoms [67]

$$\hat{H}_{\text{ex}} = J_{\text{ex}}[\hat{s}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2}(\hat{s}_- \hat{S}_+ + \hat{s}_+ \hat{S}_-)], \quad (3.17)$$

wobei $s = 1/2$ der Spin des Elektrons und S der Spin des Atoms ist. Dabei sind die Operatoren echte Spinoperatoren, da sie nur auf $|SS_z\rangle$ und nicht auf $|LL_z\rangle$ wirken. Da der Gesamtspin des Atoms und Elektrons erhalten ist, können folgende Auswahlregeln für das Atom aufgestellt werden: $\Delta S_z = 0, \pm 1$ und $\Delta L_z = 0$. In der relativistischen Beschreibung werden die Eigenzustände als $|JJ_z\rangle$ ausgedrückt. Die Änderung von S_z resultiert in der gleichen Änderung von J_z , sodass die Auswahlregeln gleich bleiben: $\Delta J_z = 0, \pm 1$ und $J_z = L_z + S_z$. Da durch die magnetische Anisotropie-Energie die Zustände nicht entartet sind, kostet dieser Prozess Energie. Das Atom wird bei dem Spin-Flip-Prozess aus seinem Grundzustand in einen angeregten Zustand angehoben (siehe Abbildung 3.1). Unter der Annahme von verschwindender Anisotropie in der Ebene ($E = 0$), gibt es bei $\mathbf{H} = 0$ genau zwei mögliche Übergänge: $|-J\rangle \rightarrow |-J + 1\rangle$ und $|J\rangle \rightarrow |J - 1\rangle$ mit der Energie E_{sf} (vgl. Abbildung 3.1). Aus der Energiedifferenz E_{sf} kann die klassische MAE-Konstante K sowie die quantenmechanische Konstante D bestimmt werden:

$$D = -E_{\text{sf}}/(2J - 1) \quad (3.18a)$$

$$K = -E_{\text{sf}}J^2/(2J - 1). \quad (3.18b)$$

Bei $E_n \neq 0$ kann man aus dem Grundzustand (Linearkombination aus verschiedenen $|J_z\rangle$) in alle Zustände mit $\Delta J_z \pm 1, 0$ anregen, sodass sich eine Vielzahl von nicht entarteten Übergängen ergibt [8]. In dieser Arbeit wird immer angenommen, dass die uniaxiale Anisotropie die dominierende ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Anfangszustand $|\psi_i\rangle$ zum Endzustand $|\psi_f\rangle$ errechnet sich über $|\langle \psi_f | M | \psi_i \rangle|^2$ mit M als Übergangsmatrixelement. Da es sich um eine Spin-Flip-Streuung handelt, ergeben sich die möglichen abgeschätzten Übergangswahrscheinlichkeiten

zu [8, 67]:

$$p_{i \rightarrow f} = 1/2(|\langle \psi_f | \hat{J}^+ | \psi_i \rangle|^2 + |\langle \psi_f | \hat{J}^- | \psi_i \rangle|^2) + |\langle \psi_f | \hat{J}_z | \psi_i \rangle|^2 \quad (3.19)$$

Bei der Anregung ist $|\psi_i\rangle$ der Grundzustand, während $|\psi_f\rangle$ alle möglichen Eigenzustände des Hamiltonoperators des Systems bezeichnen. Da die Übergänge durch den Spin (3.17) übertragen werden, kann die berechnete Übergangswahrscheinlichkeit nur als obere Abschätzung betrachtet werden. Um eine genauere Berechnung vorzunehmen, muss der genaue Anteil des Spins in der Wellenfunktion bekannt sein. In einem System, bei dem nur die uniaxiale Anisotropie betrachtet wird, gibt es somit aus jedem Grundzustand nur einen Übergang (siehe (3.19)), jedoch werden durch das Mischen der Zustände mehrere Anregungen mit verschiedenen Energien und Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem Grundzustand möglich [8]. Die Energie der Spin-Flip-Anregung E_{sf} kann mit der ITS gemessen werden (vgl. Abschnitt 2.1.3). Die erste ITS-Messung an einzelnen Atomen auf einer Oberfläche wurde von Heinrich *et al.* [24] veröffentlicht. Die gemessenen Anregungswahrscheinlichkeiten p sind ein Produkt aus der magnetischen Übergangswahrscheinlichkeit und der Streuwahrscheinlichkeit des Spins der Elektronen mit dem Spin des Atoms. Die Anregungswahrscheinlichkeiten des Spin-Flip-Prozesses liegen bei einem metallischen Substrat bei etwa 2-5% der getunnelten Elektronen [9, 25]. Auf einem isolierenden Substrat erhöht sich die Wahrscheinlichkeit auf 15 – 20% [68, 8]. Eine spinpolarisierte Spitze hat einen sehr starken Einfluss auf die Auswahlregeln, sodass die Anregung aus einem der Grundzustände wahrscheinlicher wird [69, 70]. Mit dem angelegten Strom lässt sich die mittlere Zeit zwischen zwei Anregungsprozessen $T_{An} = p \cdot e/I$ bestimmen, wobei p die Anregungswahrscheinlichkeit, e die Elementarladung und I der Tunnelstrom ist.

Lebensdauern

Die Lebensdauer τ ist invers proportional zur Abregungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustandes. Eine Aussage über die Lebensdauer wird die Betrachtung des Abregungsprozesses ermöglicht. Zur Abregung des Atoms aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand, muss der Gesamtdrehimpuls $\Delta J_z = \pm 1$ und die Energie E_{sf} an das Substrat abgegeben werden. Aufgrund von Messungen an gleichen Atomen auf unterschiedlichen Oberflächen kann bereits ausgeschlossen werden, dass dies über die

Spin-Bahn-Wechselwirkung geschieht, da sich zwar gleiche MAE, aber um mehrere Größenordnungen verschiedene Lebensdauern beobachten lassen [8, 9, 71]. Die Abregung wird stattdessen durch Spin-Flip-Streuung mit den Elektronen des Substrats erreicht. In Abbildung 3.1 b) wird die Abregung des angeregten Zustands mit $|\pm J_z = J - 1\rangle$ in den Grundzustand $|\pm J\rangle$ durch die gestrichelten Pfeile dargestellt. Der Prozess ist die Umkehrung des Anregungsprozesses, allerdings verläuft der Prozess unter Energieabgabe des Atoms, sodass alle Substratelektronen an der Fermikante dafür zur Verfügung stehen. Daher können die Elektronen des Substrats magnetische Übergänge des Adatoms hervorrufen. Bei metallischen Substraten findet sich an der Fermikante eine hohe Zustandsdichte, woraus sehr kurze Lebensdauern im Bereich von Femtosekunden resultieren. Durch ein größeres Energieintervall, also bei einer höheren Anregungsenergie, erhöht sich zusätzlich die Übergangswahrscheinlichkeit durch die Vergrößerung des Phasenraums [68, 72, 73, 74].

Das Verhältnis von T_{An} zu τ entscheidet, ob die Anregung jeweils von einem der Grundzustände ausgeht wie, z. B. in [36, 8, 10, 25], oder ob auch, wie z. B. in [70], höhere angeregte Zustände besetzt werden.

3.2.5 Die RKKY-Wechselwirkung²

Ein einzelnes magnetisches Moment in einem nichtmagnetischen Metall wird durch die Leitungselektronen abgeschirmt. Dabei bildet sich im Elektronengas um das magnetische Moment eine abklingende, oszillierend spinpolarisierte Zustandsdichte. Dies ermöglicht, dass magnetische Momente, die keine direkte Austauschwechselwirkung haben, indirekt durch das Substrat miteinander wechselwirken, was RKKY-Wechselwirkung [75, 76, 77] genannt wird. In einem reinen Seltenen Erde Magneten dominiert die RKKY-Wechselwirkung, da die Wellenfunktionen der $4f$ -Elektronen zweier Atome nur geringfügig miteinander überlappen. In dieser Arbeit ist sie für die beiden Elemente Gadolinium und Holmium von Bedeutung, da die einzelnen adsorbierten Atome durch die nichtmagnetischen Substrate miteinander wechselwirken können. Die Wechselwirkung kann je nach Abstand und kristallographischer Richtung der Atome ferromagnetisch oder antiferromagnetisch sein. Der zugehörige Hamiltonoperator der Austauschwechselwirkung enthält mit dementsprechend einen abstands- und

²Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-Wechselwirkung

winkelabhängige J_{RKKY} Kopplung:

$$\hat{H}_{RKKY} = -J_{RKKY}(\mathbf{R})\hat{\mathbf{S}}_i\hat{\mathbf{S}}_j \text{ mit } J_{RKKY}(R, \Theta) = J_0(\theta) \frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^x}, \quad (3.20)$$

wobei k_F der Fermiwellenvektor ist, R der Abstand der magnetischen Momente zueinander und x ein dimensionsabhängiger Parameter. Dabei ist das Abklingen auf einer Oberfläche langsamer ($x = 2$) als im Festkörper $x = 4$. Die RKKY-Wechselwirkung wurde beispielsweise anhand Co auf Pt(111) mittels einer SP-RTM untersucht. Dabei wurde sowohl die Wechselwirkung zwischen einzelnen Co-Atomen als auch der Einfluss eines Kobaltstreifens auf einzelne Co-Atome studiert [11, 12]. Durch die Anisotropie der (111)-Oberfläche stellt sich eine leichte Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkung heraus. Der Einfluss der magnetischen Nachbaratome auf der Oberfläche kann bei der Analyse der Daten entscheidend werden. Bei der Betrachtung eines einzelnen Atoms auf der Oberfläche muss somit immer die gesamte Polarisation des Substrats mit berücksichtigt werden. Bei den Seltenen Erden ergibt sich dadurch kein großer Einfluss auf die Quantenzahl J . Im Falle von Fe- und Co-Atomen, bei denen die $3d$ -Schalen mit dem Substrat hybridisieren, wird der Einfluss der Polarisation des Substrats sehr groß, sodass sich die Berechnung von J als schwierig herausstellt [78].

3.3 Magnetismus von Dimeren auf nichtmagnetischen Oberflächen

Bis jetzt wurden nur einzelne Atome betrachtet. Durch atomare Manipulation lassen sich auch Dimere herstellen (siehe Abschnitt 2.3.2) und auf magnetische Eigenschaften untersuchen. Der Gesamtdrehimpuls j der $3d$ -Atome in Dimeren besteht jeweils aus einem Spin- und einem Bahnanteil ($j = l + s$). Durch die Austauschwechselwirkung koppeln nur die Spinanteile miteinander (siehe (3.3)). Mithilfe des Wigner-Eckart-Theorems lässt sich der Spinoperator \hat{s} durch den Operator \hat{j} darstellen und somit kann der Austauschhamiltonoperator $J_{\text{ex}}\hat{j}_1\hat{j}_2$ verwendet werden [55]. Unter der Annahme, dass sich der Grundzustand im maximalen Multipllett befindet und sich zusätzlich der Bahndrehimpuls und der Spin maximal addieren, ergibt sich der Grundzustand zu $|J\rangle = |j_1 j_2\rangle$ mit $J = j_1 + j_2$. Außerdem

3.3 Magnetismus von Dimeren auf nichtmagnetischen Oberflächen

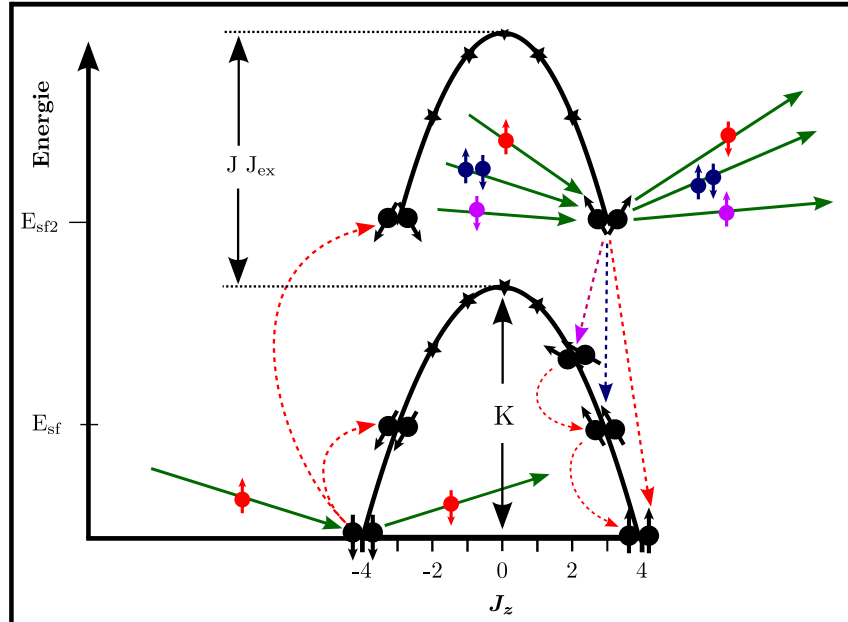


Abbildung 3.2: Darstellung der beiden niedrigsten Multipletts eines Dimers mit $J = 4$, den beiden Anregungen (gestrichelte Pfeile links) und den Abregungsmöglichkeiten des nicht-kollinearen Zustands (gestrichelte Pfeile rechts)

kann angenommen werden, dass j_1 und j_2 in einem symmetrischen Dimer gleich sind. Bei den Seltenen Erden erfolgt die Kopplung der beiden Atome durch die RKKY-Wechselwirkung, jedoch ändert sich dadurch nichts an der Beschreibung des Dimers. Durch die Spin-Flip-Streuung mit einem tunnelnden Elektron kann der Spin des Elektrons auf das Dimer übertragen werden, sodass sich als Endzustand ein Superpositionszustand aus $|j, j - 1\rangle$ und $|j - 1, j\rangle$ ergibt. Dabei gibt es zwei mögliche Linearkombinationen dieser Zustände. Die jeweiligen Eigenzustände des Hamiltonoperators mit der Austauschwechselwirkung

$$\hat{H}_{\text{Dimer}} = D\hat{J}_z^2 - J_{\text{ex}}\hat{j}_1\hat{j}_2 \quad (3.21)$$

sind

$$|\Phi_{\text{kl}}\rangle = |J - 1\rangle = 1/\sqrt{2} [|j_1 - 1, j_2\rangle + |j_1, j_2 - 1\rangle] \quad (3.22a)$$

$$|\Phi_{\text{nkl}}\rangle = |J - 1\rangle = 1/\sqrt{2} [|j_1 - 1, j_2\rangle - |j_1, j_2 - 1\rangle]. \quad (3.22b)$$

Die Zustände unterscheiden sich durch die Energie $\Delta E = (j_1 + j_2)J_{\text{ex}} = JJ_{\text{ex}}$ und liegen somit nicht entartet vor. Daher lassen sich im ITS-Spektrum von Fe auf Pt(111) zwei Anregungen erkennen (siehe Abbildung 3.2) [9]. Die Beschreibung aus dem anderen Grundzustand $|-J\rangle$ ist analog.

Das Dimer im kollinearen Zustand $|\Phi_{\text{kl}}\rangle$ (3.22a) hat einen Gesamtdrehimpuls von $J = 2j$ und einer z-Komponente von $J_z = 2j - 1$. Deshalb kann der Zustand auch als Drehung des Gesamtdrehmoments des Dimers J , analog zur Anregung des einzelnen Atoms, beschrieben werden. Diese Energie steht somit, wie bereits beschrieben, in Bezug zur MAE und ist die niedrigere der beiden. Klassisch kann man diese Anregung, wie die Präzession der Gesamtdrehimpulse der Atome, in Phase beschreiben.

Der nicht-kollineare Zustand des Dimers $|\Phi_{\text{nk1}}\rangle$ (3.22b) hat einen Gesamtdrehimpuls von $J = 2j - 1$ mit einer z-Komponente $J_z = 2j - 1$ und gibt den niedrigsten Zustand des $(J - 1)$ -Multipletts an. Klassisch entspricht dies einer phasenverschobenen Präzession der Einzeldrehimpulse \hat{j}_i . Bei der Anregung in den Zustand $|\Phi_{\text{nk1}}\rangle$ muss zusätzlich die Energie zur Überwindung der Austauschwechselwirkung JJ_{ex} aufgebracht werden. Die gesamte Anregungsenergie E_{sf2} ist die Summe aus der MAE und der Austauschwechselwirkung

$$E_{\text{sf2}} = (4j - 1)|D| + JJ_{\text{ex}} = E_{\text{sf}} + JJ_{\text{ex}}. \quad (3.23)$$

Da D aus dem Übergang $|J\rangle \rightarrow |\Phi_{\text{kl}}\rangle$ bestimmt werden kann, gibt der Übergang $|J\rangle \rightarrow |\Phi_{\text{nk1}}\rangle$ Aufschluss über die Austauschkonstante J_{ex} . Gleichung (3.23) zeigt, dass man J_{ex} direkt aus beiden Anregungsenergien und J bestimmen kann.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten berechnen sich analog zu (3.19) mit dem Unterschied, dass das tunnelnde Elektron mit nur einem der beiden Atome streuen kann. Die Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem Grundzustand $|\pm J\rangle$ in die angeregten Zustände ψ_f ergeben sich zu:

$$p_{i \rightarrow f} = 1/2(|\langle \psi_f | \hat{j}^+ | \psi_i \rangle|^2 + |\langle \psi_f | \hat{j}^- | \psi_i \rangle|^2) + |\langle \psi_f | \hat{j}_z | \psi_i \rangle|^2. \quad (3.24)$$

Es kann davon ausgegangen werden, dass im Grundzustand des Dimers alle Teile der Wellenfunktion $|S, S_z, L, L_z\rangle$ maximal und parallel sind. Die beiden möglichen angeregten Zustände unterscheiden sich nur in der Phase der Wellenfunktion. Die Anregungswahrscheinlichkeit aus dem Grundzustand

3.3 Magnetismus von Dimeren auf nichtmagnetischen Oberflächen

in den Zustand $|\Phi_{kl}\rangle$ ergibt sich zu

$$\left| \langle \Phi_{kl} | \hat{j}^- | (j, j) \rangle \right|^2 \quad (3.25)$$

und ist bei ausreichender Energie des Elektrons exakt identisch mit der Anregungswahrscheinlichkeit in den Zustand $|\Phi_{nkl}\rangle$:

$$\left| \langle \Phi_{nkl} | \hat{j}^- | (j, j) \rangle \right|^2 \quad (3.26)$$

Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit aus dem anderen Grundzustand $|-j, -j\rangle$ ist analog.

Bei der Relaxation von $|\Phi_{kl}\rangle$ gelten die gleichen Auswahlregeln wie bei der Anregung (siehe (3.24)). Im Unterschied dazu gibt es bei der Abregung von $|\Phi_{nkl}\rangle$ mehrere metastabile Endzustände. $|\Phi_{nkl}\rangle$ kann sich über drei Kanäle abregen: zwei Spin-Flip-Relaxationen und eine Nicht-Spin-Flip-Relaxation. Einer der Spin-Flip-Prozesse ist der inverse Prozess der Anregung und regt das Dimer in den Grundzustand ab, ähnlich, wie bei dem Atom oder $|\Phi_{kl}\rangle$ (rot in Abbildung 3.2). Wegen der Drehimpulserhaltung ist ein Majoritätselektron³ des Substrats nötig, das den Drehimpuls des Dimers aufnimmt (Abbildung 3.2 rote Elektronen). Die zweite Möglichkeit, der Nicht-Spin-Flip-Prozess führt zu einer Abregung in den kollinearen Zustand; dabei bleibt J_z unverändert. Lediglich die Phase der Wellenfunktion wird geändert (Abbildung 3.2 blaue Elektronen). Die Minoritätselektronen können das Dimer in den zweiten, angeregten kollinearen Zustand des tieferen Multipletts abregen (Abbildung 3.2 lila Elektronen). Dabei wird nicht nur der Gesamtdrehimpuls, sondern auch die Phase des Zustands verändert. Diese metastabilen Zustände relaxieren anschließend in den Grundzustand. Da $|\Phi_{nkl}\rangle$ noch eine höhere Energie besitzt, wird die Lebensdauer im Vergleich zu $|\Phi_{kl}\rangle$ zusätzlich verkürzt.

³in Bezug auf den abzuregenden Zustand

4 Analyse experimenteller Daten mit dem relativistischen Modell

Zunächst wird in diesem Kapitel ein Überblick über relevante veröffentlichte Experimente an einzelnen Atomen skizziert und anschließend werden die damit gewonnenen Daten mit dem relativistischen Modell aus Abschnitt 3.2.2 analysiert. Zum einen soll gezeigt werden, dass das Modell die Daten verschiedener Experimente plausibel erklären kann. Zum anderen werden schon veröffentlichte Daten aus unserer Gruppe von Fe und Co auf Pt(111) mit dem relativistischen Modell neu ausgewertet [9, 79, 80].

4.1 Überblick und Neuauswertung verschiedener Experimente an einzelnen magnetischen Atomen auf Oberflächen

Die drei wichtigsten Methoden zur Untersuchung magnetischer Einzeltome auf leitenden Oberflächen werden hier am Beispiel von Co-Atomen auf Pt(111) erklärt. Weiterhin werden die Experimente von Fe- und Mn-Atomen auf $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$ betrachtet.

4.1.1 Co-Atome auf Pt(111)

Co-Atome auf Pt(111) wurden mit zwei verschiedenen RTM-Methoden untersucht. Zum einen wurden von uns ITS-Messungen durchgeführt und zum anderen nahmen Meier *et al.* Magnetisierungskurven einzelner Co-Atome auf [9, 11]. Weiterhin bestimmten Gambardella *et al.* bei Ensembles einzelner Atome mithilfe von XMCD-Messungen Magnetisierungskurven in verschiedene Richtungen [7]. Zunächst werden die drei Messungen mit

ihren jeweiligen Analysen vorgestellt und anschließend mit dem relativistischen Modell konsistent neu analysiert.

Experimente

Die erste Arbeit zu magnetischen Eigenschaften von Co-Atomen auf Pt(111) wurde von Gambardella *et al.* [7] veröffentlicht. Mit XMCD wurden Ensembles von mehreren Co-Atomen auf Pt(111) untersucht. Es wurden zwei Magnetisierungskurven aufgenommen, eine entlang der leichten Achse und eine im Winkel von 70° dazu (siehe Quadrate in Abbildung 4.1 c)). Mit einer klassischen, thermodynamischen Anpassung wurde die MAE zu $9,3 \text{ meV}$ bestimmt. Die Ursache für die große MAE liegt an dem großen Bahnmoment des Atoms von $1,1 \mu_B$, was zusätzlich ermittelt wurde. Üblicherweise wird bei XMCD-Messungen die MAE aus der Änderung des magnetischen Bahnmoments in Abhängigkeit von der Richtung nach dem Bruno-Modell bestimmt (vgl. Abschnitt 3.2.1) [58, 59]. Jedoch konnte von Gambardella *et al.* bei Co-Atomen auf Pt(111) in der harten Achse keine Sättigung der Magnetisierung erreicht werden und somit diese Methode nicht angewandt werden. Erstaunlicherweise wurde die Änderung in $|L|$ ermittelt, aber nicht in die Analyse einbezogen.

F. Meier *et al.* benutzten ein RTM mit einer spinpolarisierten Spitze [11]. Durch die Messung von dI/dU -Spektren konnte eine Magnetisierungskurve eines einzelnen Co-Atoms auf Pt(111) aufgenommen werden (siehe Punkte in Abbildung 4.1 a),b)). Dabei wurden Magnetisierungskurven von Atomen auf hcp- und fcc-Adsorptionsplätzen aufgenommen (vgl. Abschnitt 2.3.1). Da die Messungen jedoch entlang der leichten Achse gemacht wurden, sind die Magnetisierungskurven lediglich schwach abhängig von der MAE. Daher wurde zur Analyse des magnetischen Moments die MAE von Gambardella *et al.* verwendet (s.o.) [7]. Ein klassischer Hamiltonoperator wurde zur Anpassung der Magnetisierungskurve angenommen und das magnetische Moment des Atoms wurde auf einem fcc-Platz zu $3,1 \mu_B$ bestimmt.

Die ITS-Experimente von Balashov *et al.* bestimmten die magnetische Anregungsenergie E_{sf} von $10,3 \text{ meV}$ (vgl. Abschnitt 3.2.4) [9]. Zur Interpretation dieser Messungen wurde das effektive Spin-Modell verwendet, das auf der quantenmechanischen Natur des Atoms basiert. Dabei wurden die Zustände mit dem effektiven Spin-Hamiltonoperator beschrieben. Die-

4.1 Überblick und Neuauswertung verschiedener Experimente an einzelnen magnetischen Atomen auf Oberflächen

ser entspricht dem minimalen Hamiltonoperator (3.11), wobei der effektive Spin dem echten Spin ($S = 1$) gleichgesetzt wurde. Dies resultiert in einem kleineren Multiplett, weswegen die ermittelte MAE ($K = 10,3 \text{ meV}$) unterbestimmt ist.

Des Weiteren konnten aus den ITS-Spektren die Lebensdauern der angeregten Zustände im Bereich von einigen zehn Femtosekunden bestimmt werden. Diese resultieren durch die Heisenbergsche-Unschärferelation aus sehr unscharfen Energieniveaus. Daher kann das Atom innerhalb der Unschärfe zwischen den beiden magnetischen Grundzuständen auch bei $T = 0 \text{ K}$ schalten [9, 79]. Trotz der großen MAE hat ein Co-Atom auf Pt(111) somit kein stabiles magnetisches Moment.

In der Messung wurde nur eine Anregungsenergie innerhalb der Messgenauigkeit bestimmt, sodass die Energien auf beiden Adsorptionsplätzen entweder sehr ähnlich sind oder nur eine beobachtet wurde. Der fcc-Platz ergibt sich für das Co-Atom als energetisch günstiger und war somit der wahrscheinlicheren Adsorptionsplatz während der Messungen[9].

Neuanalyse

Beginnend mit den ITS-Messungen werden die oben dargestellten Daten wieder einheitlich mit dem relativistischen Modell ausgewertet. Zunächst wird die MAE anhand der ITS-Messungen neu bestimmt. Diese wird daraufhin verwendet, um eine Anpassung der Magnetisierungskurve eines einzelnen Atoms durchzuführen und den g -Faktor zu bestimmen. Schließlich wird die ermittelte MAE in der Anpassung der Magnetisierungskurven der XMCD-Messung verwendet, womit eine einheitliche Beschreibung aller Experimente von Co-Atomen auf Pt(111) erreicht wird.

Das Co-Atom auf der Pt(111)-Oberfläche besitzt auf beiden Adsorptionsplätzen eine C_{3v} -Symmetrie. Daher ergibt sich der minimale Hamiltonoperator (3.11) mit der Zeemann-Energie zu

$$\hat{H}_{\text{Co/Pt(111)}} = \mu_B \mathbf{H} g \hat{\mathbf{J}} + D \hat{J}_z^2. \quad (4.1)$$

Da die leichte Achse der Atome senkrecht zur Oberfläche liegt, ergibt sich $D < 0$ [7, 9]. Weiterhin kann die uniaxiale MAE als die führende angenommen werden, sodass die Anisotropie der Ebene vernachlässigt werden kann [9].

Zur weiteren Analyse wird die Quantenzahl J benötigt. Da anhand der

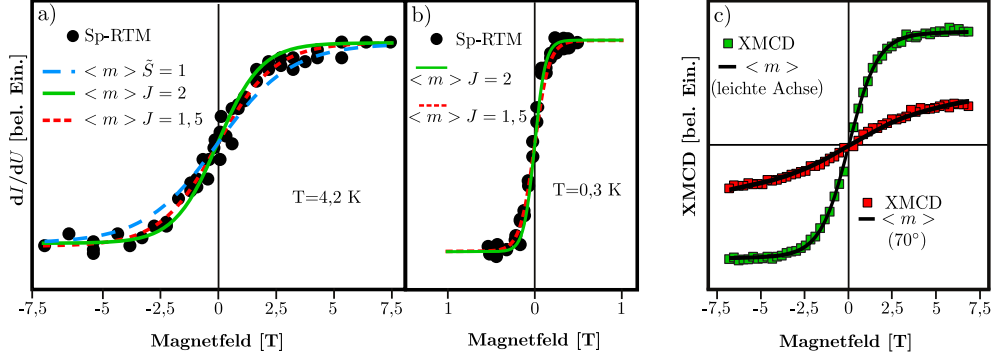


Abbildung 4.1: Magnetisierungskurve von Co/Pt(111) nach [11] aufgenommen mit einem RTM bei a) 4,2 K und b) 0,3 K sowie c) nach [7] mit XMCD in zwei verschiedenen Richtungen aufgenommen, jeweils mit einer Anpassung mit dem relativistischen Modell.

durchgeführten Experimente keine sichere Aussage über diese gemacht werden konnte, wurde sie mithilfe von *ab-initio*-Rechnungen bestimmt, bei denen die Polarisation des Platins in der Rechnung miteinbegriffen wurden. Die Ergebnisse zeigen unterschiedliche Werte für verschiedene Adsorptionsplätze. Das berechnete Spin- ($\mu_S = 2,35 \mu_B$) und Bahnmoment ($\mu_L = 0,7 \mu_B$) eines Co-Atoms auf einem fcc-Adsorptionsplatz weisen eine gute Übereinstimmung mit RTM-Experimenten auf und ergeben einen Gesamtdrehimpuls von $J = S_{Co} + S_{Pt} + L_{Co} + L_{Pt} = 1,88$ [11, 81]. Da die Quantenzahl ein halbzahliges Vielfaches von $1/2$ sein muss, können $J = 2$ und $J = 3/2$ möglich sein. Dabei wurde der nächsthöhere bzw. -niedrigere Wert der Rechnung genommen, da diese wegen der oszillierend abfallenden Polarisation des Substrats als einzige möglich sind. Für den hcp-Adsorptionsplatz ergibt die gleiche Rechnung $\mu_S = 3,5 \mu_B$ und $\mu_L = 0,9 \mu_B$, sodass für die Quantenzahl $J = 5/2$ oder $J = 3$ angenommen werden kann.

Die bestimmte Anregungsenergie von 10,3 meV entspricht dem Energieunterschied zwischen den Grundzuständen $|\pm J\rangle$ und den ersten angeregten Zuständen $|\pm(J-1)\rangle$. Daraus lässt sich mit (3.18b) die MAE (K) berechnen (vgl. Abschnitt 3.2.4). Diese kann für den fcc-Adsorptionsplatz zu 13,6 meV ($J = 2$) bzw. 11,6 meV ($J = 3/2$) und für den hcp-Platz zu 16,1 meV ($J = 5/2$) bzw. 18,5 meV ($J = 3$) bestimmt werden.

Zur Überprüfung des relativistischen Modells wurde die Magnetisierungs-

4.1 Überblick und Neuauswertung verschiedener Experimente an einzelnen magnetischen Atomen auf Oberflächen

kurve des fcc-Atoms mit der vorher bestimmten MAE berechnet und mit den Messungen von Meier *et al.* angepasst [11, 82]. Dazu wurde die thermodynamische Besetzungswahrscheinlichkeit ($\exp(E_i/k_B T)$) eines Zustands mit der Energie E_i und k_B als Boltzmannkonstante verwendet. Damit ergibt sich für die Magnetisierung

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \frac{\sum_{i=-J}^J \langle \mathbf{m}_i \rangle \exp(E_i/k_B T)}{\sum_{i=-J}^J \exp(E_i/k_B T)}. \quad (4.2)$$

Dabei sind E_i die Eigenwerte des Hamiltonoperators $\hat{H}_{\text{Co/Pt}(111)}$ (4.1) und $\langle \mathbf{m}_i \rangle$ der Erwartungswert der Magnetisierung zum Eigenzustand (ψ_i). D ist die oben bestimmte magnetische Anisotropie des ITS-Experiments und $J = 2$ bzw. $J = 3/2$. Der g -Faktor bleibt veränderlich und wird durch die Anpassung der Magnetisierungskurve an die Daten bestimmt. Mit $J = 2$ ergibt sich, sowohl bei 4,2 K, als auch bei 0,3 K eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten für $g = 1,36$ (siehe Abbildung grüne Kurve in 4.1 a) und b)). Da der Gesamtdrehimpuls von $J = 3/2$ auch möglich sein kann, lässt sich damit die Magnetisierungskurve sehr gut mit einem g -Faktor von $g = 1,8$ (siehe rote Kurve in Abbildung 4.1 a) und b)) anpassen. Somit kann keine der beiden möglichen Quantenzahlen mit dem Experiment ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz dazu ergibt die beste Anpassung mit $J = 1$, gleichbedeutend mit dem vorher verwendeten effektiven Spin \tilde{S} , keine gute Übereinstimmung mit den Daten (siehe blaue Kurve in Abbildung 4.1 a)). Weitere Anpassungen mit $J > 2$ ergeben einen unphysikalischen g -Faktor ($g > 2$) und können somit ausgeschlossen werden.

Da in den Magnetisierungskurven, aufgenommen bei 0,3 K, nur die Grundzustände besetzt werden, kann kein Aufschluss über die MAE gewonnen werden. Die unterschiedlichen Magnetisierungskurven verschiedener Co-Atome lassen sich mit verschiedenen g -Faktoren gut anpassen. Ein Grund resultiert aus den unterschiedlichen g -Faktoren für die verschiedenen Adsorptionsplätze. Eine weitere Ursache liegt am Einfluss der RKKY-Wechselwirkung der benachbarten Co-Atome, welche das messbare magnetische Moment des Atoms ändert, was wiederum den g -Faktor beeinflusst (vgl. Abschnitt 3.2.5). Deshalb lassen sich die Unterschiede der magnetischen Eigenschaften auf verschiedenen Adsorptionsplätzen nicht bestimmen.

Schließlich wurden die Magnetisierungskurven von Gambardella *et al.* mit

dem relativistischen Modell in die beiden gemessenen Richtungen der XMCD-Messungen berechnet. Dabei wurde der richtungsabhängige Betrag von \mathbf{L} mit dem Bruno-Modell (3.9) bestimmt. Die MAE von 13,6 meV ergibt eine Änderung um $\Delta L = 0,2$, in guter Übereinstimmung mit den XMCD-Messungen [7]. Daraus ergibt sich ein Unterschied des g -Faktors von 0,07 bezüglich der leichten und der harten Achse. Zur Berechnung der Magnetisierungskurven (vgl. (4.2)) werden gleich viele fcc- und hcp-Atome mit gleicher Anisotropie in L angenommen. Für Atome auf fcc-Plätzen wird, wie vorher, $J_{\text{fcc}} = 2$ angenommen. Die g -Faktoren beider Plätze und die MAE des hcp-Atoms wurden in beide Richtungen an die Magnetisierungskurven angepasst. Dabei resultierten Anpassungen mit $J_{\text{hcp}} < 4$ in unphysikalischen g -Faktoren (> 2), jedoch konnten mit $J_{\text{hcp}} \geq 4$ gute Übereinstimmungen gefunden werden. Dies kann durch ein größeres magnetisches Moment der hcp-Atome [9] oder einen evtl. messbaren Einfluss der RKKY-Wechselwirkung erklärt werden. Die Parameter wurden mit $J_{\text{hcp}} = 4$ zu $g_{\text{fcc}} = 1,64$, $g_{\text{hcp}} = 1,74$ (g -Faktoren senkrecht zur Oberfläche) und $D_{\text{hcp}} = -0,64$ meV (Abbildung 4.1) angepasst. Dies entspricht einer MAE von 4,5 meV der hcp-Atome, was in Übereinstimmung mit der Tendenz der *ab-initio*-Rechnungen bedeutend kleiner ist als auf fcc-Plätzen [9].

Zur Analyse wird ausschließlich der minimale Hamiltonoperator verwendet. Unter der Betrachtung aller Stevensoperatoren ergeben sich Terme höherer Ordnung, die einen kleinen Einfluss auf die Konstante D haben (vgl. Anhang A.1). Des Weiteren gibt es gemischte Terme, die mit der Symmetrie übereinstimmen und nicht null werden: \hat{O}_4^3 und \hat{O}_6^3 (vgl. Anhang A.1). Diese Terme ermöglichen ein zusätzliches Koppeln der Zustände mit $\Delta J_z = 3$. Jedoch kann durch die Einbeziehung dieser Terme keine Verbesserung der Anpassung erreicht werden.

Um eine genauere Beschreibung von Co auf Pt(111) vorzunehmen, sind mehr Informationen zu den Atomen auf den verschiedenen Adsorptionsplätzen nötig. Der Unterschied der Adsorptionsplätze äußert sich in unterschiedlichen Werten von g und D . Leider konnten weder XMCD- noch ITS-Messungen eine genauere Bestimmung der magnetischen Eigenschaften vornehmen, da XMCD über mehrere Atome mittelt und bei den ITS-Messungen die Adsorptionsplätze nicht bestimmt wurden. Die Stärke der RKKY-Wechselwirkung hängt vom Abstand der Adatome ab (vgl. Abschnitt 3.2.5) und hat bei der XMCD-Messungen (mittlerer Abstand ca. 2,3 nm) einen größeren Einfluss als bei ITS-Messungen (mittlerer Abstand

4.1 Überblick und Neuauswertung verschiedener Experimente an einzelnen magnetischen Atomen auf Oberflächen

ca. 5 nm). Dieser Effekt erschwert die Analyse der Magnetisierungskurve.

4.1.2 Fe und Mn auf Cu₂N/Cu(100)

An Fe- und Mn-Atomen auf Cu₂N/Cu(100) untersuchten Hirjibehedin *et al.* mit ITS-Messungen die Magnetfeldabhängigkeit der magnetischen Anregungen in verschiedene Richtungen. Zur Analyse wurde jeweils das effektive Spin-Modell verwendet [8]. Die Symmetrie des Kristallfelds der beiden Atome ergibt jeweils eine zweizählige C_{2v} -Symmetrie, da die Atome auf einer Brückenposition der Cu₂N/Cu(100)-Insel über dem Cu-Atom sitzen. Die ermittelten Daten werden im Folgenden kritisch betrachtet und mit dem relativistischen Modell neu interpretiert.

Mn Für Mn-Atome auf Cu₂N/Cu(100) nahmen Hirjibehedin *et al.* entsprechend der Hundschen Regel $S = 5/2$ und $L = 0$ an. Jedoch verschwindet unter dieser Annahme die Spin-Bahn-Wechselwirkung und somit die MAE (siehe (3.9)). Da allerdings eine MAE gemessen wurde, widerspricht dies der Annahme Hirjibehedins *et al.* .

Unter Verwendung des relativistischen Modells ergeben sich zwei verschiedene Multipletts, deren Zustände miteinander mischen können. Unter der Annahme, dass die x-y-Richtung in N-Mn-N-Bindungsrichtung liegt, spalten sich die Energieniveaus mit Ausnahme von d_{xz} und d_{yz} auf (dargestellt in Abbildung 4.2 d) und e)). Daraus resultieren zwei mögliche Zustände, die zu verschiedenen J -Multipletts gleicher Multiplizität gehören, wobei die Zustände der beiden Multipletts miteinander mischen. Der hohe Spinzustand ψ_{HS} (Abbildung 4.2 d)) wurde von Hirjibehedin *et al.* angenommen ($S = 5/2$, $L = 0$, $g = 2$). Der niedrige Spinzustand ψ_{NS} (Abbildung 4.2 e)), bei dem das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital unbesetzt bleibt hat die Quantenzahlen $L = 1$, $S = 3/2$ mit $g = 1,6$ und ermöglichen wegen $L \neq 0$ eine MAE. Die gesamte MAE resultiert somit aus dem niedrigen Spinzustand ψ_{NS} .

Mit ITS-Messungen in starken Magnetfeldern wurde von Hirjibehedin *et al.* ein g -Faktor von 1,9 gemessen, wodurch die Mischung der Zustände der beiden J -Multipletts bestimmt werden kann. Der Mischzustand ψ_M ist eine Überlagerung von ψ_{HS} und ψ_{NS} mit $|\psi_M|^2 = 3/4|\psi_{HS}|^2 + 1/4|\psi_{NS}|^2$.

Fe Auch bei Fe-Atomen auf Cu₂N/Cu(100) wurden von Hirjibehedin *et al.* die magnetischen Anregungen in Abhängigkeit vom Magnetfeld gemessen. Im Vergleich zu Co-Atomen auf Pt(111) ergaben sich hier mehrere

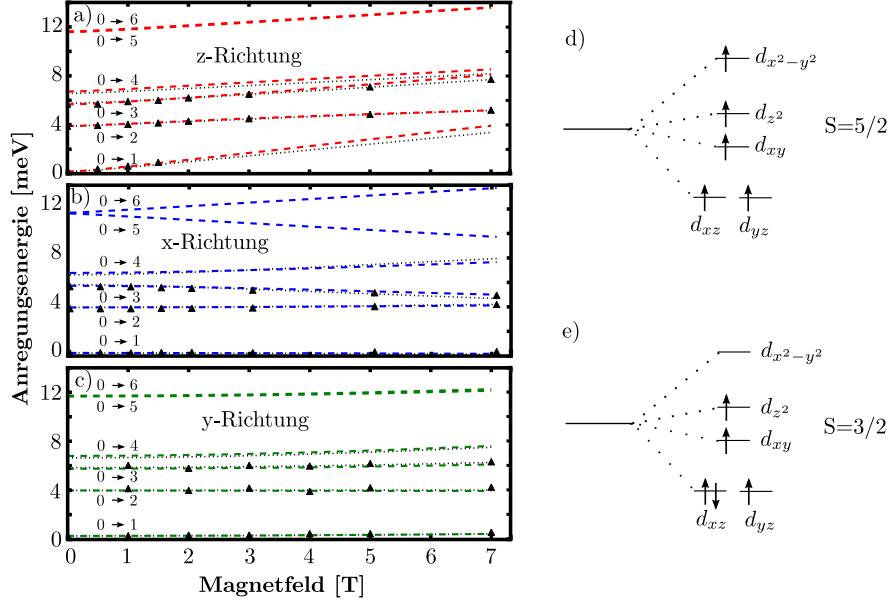


Abbildung 4.2: Anregungsenergien von Fe auf $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$ in Abhängigkeit des B-Felds in a) z- b) x- und c) y-Richtung (gemessene (Dreiecke) und berechnete (gepunktete Linie für $S = 2$ und gestrichelte Linie für $J = 3$) Daten); Modell zur Aufspaltung der Zustände des Mn-Atoms auf $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$ in einen d) hohen und einen e) niedrigen Spinzustand

Übergänge aus dem Grundzustand, deren Anregungsenergien sich in Abhängigkeit vom Magnetfeld ändern (siehe Abbildung 4.2 a)-c)). Dabei wurde ein g -Faktor von 2,11 größer als 2 bestimmt, was physikalisch nicht sinnvoll ist (vgl. (3.6)). Dies resultierte aus der Verwendung eines zu kleinen Multipletts mit dem effektiven Spin $S = 2$ [83]. Da beim relativistischen Modell ein größeres Multiplett verwendet wird, reduziert sich der g -Faktor zu einem physikalisch sinnvollen Wert kleiner 2.

Zur Beschreibung des Fe-Atoms mit dem relativistischen Modell lautet der minimale Hamiltonoperator der C_{2v} -Symmetrie (3.11)

$$\hat{H}_{C_{2v}} = \mu_B \mathbf{H} g \hat{\mathbf{J}} + D \hat{J}_z^2 + E_2 (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2). \quad (4.3)$$

Die Quantenzahlen ergeben sich unter der Verwendung der Hundschen Regeln zu $L = 1$, $S = 2$ und somit $J = 3$ und $g = 1,67$. Die Berechnung der Übergangsenergien ΔE ergibt mit $g = 1,67$, $D = 1,05$ meV und $E_2 = 0,42$ meV eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Da-

4.1 Überblick und Neuauswertung verschiedener Experimente an einzelnen magnetischen Atomen auf Oberflächen

ten (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 4.2 a)-c)). Die Übergänge in Abbildung 4.2 a)-c) sind nach den Energien bei 0 T benannt. Durch das größere J -Multipllett ergeben sich zwei weitere Übergänge im Vergleich zum S -Multipllett ($0 \rightarrow 5$ und $0 \rightarrow 6$). Diese wurden allerdings nicht im Experiment beobachtet. Die Übergangswahrscheinlichkeiten lassen sich wegen der Unkenntnis der genauen Wellenfunktion nicht berechnen. Jedoch lässt sich eine obere Grenze abschätzen. Die zusätzlichen Übergänge haben eine maximale Übergangswahrscheinlichkeit von unter 1%, genau wie der Übergang $0 \rightarrow 4$, der auch im effektiven Spin-Modell mit geringer Wahrscheinlichkeit vorausgesagt wird. Die geringe Anregungswahrscheinlichkeit führt dazu, dass Anregungen im ITS-Spektrum leicht übersehen werden oder im Rauschen nicht zu erkennen sind.

Die gute Übereinstimmung der Messwerte mit dem effektiven Spin-Modell ($S = 2$) (siehe schwarz gepunktete Linie Abbildung 4.2 a)-c)) lässt sich dadurch erklären, dass nur die niedrigsten Zustände aufgrund der niedrigen Temperaturen besetzt sind.

4.1.3 Zusammenfassung

Die verschiedenen Experimente von Co-Atomen auf Pt(111) konnten alle mit dem relativistischen Modell erklärt werden. Dadurch konnte die Vereinheitlichung des effektiven Spin-Modells und des Bruno-Modells bestätigt werden und sowohl Ergebnisse, die mit RTM als auch mit XMCD gewonnen wurden, einheitlich analysiert werden. ITS-Experimente von Fe und Mn auf $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$ können ebenfalls exzellent mit dem relativistischen Modell beschrieben werden. Die bestimmten Parameter wie MAE-Konstanten und g -Faktoren ändern sich durch die Verwendung des relativistischen Modells geringfügig, sodass sich die Aussagen der vorher verwendeten Modelle nicht wesentlich ändern. Allerdings lassen sich die Ergebnisse der verschiedenen Experimente miteinander vergleichen.

4.2 Analyse von Fe-Atomen, -Dimeren, -Trimeren und Co-Dimeren, -Trimeren auf Pt(111)

Da sich das relativistische Modell als universell herausstellte, müssen auch unsere Daten von Co-Dimeren und -Trimeren, sowie von Fe-Atomen bzw. Clustern auf Pt(111) noch einmal neu ausgewertet werden. Sie wurden bisher mit dem effektiven Spin-Modell analysiert wurden [9]. Im Folgenden werden neben den Resultaten, die in [9] veröffentlicht wurden noch andere Messungen des Co-Dimers erklärt und ausgewertet.

4.2.1 MAE

Zur Bestimmung der MAE können die Anregungsenergien E_{sf} der Atome und Cluster aus [9] verwendet werden. Zur Berechnung der MAE wird der entsprechende minimale Hamiltonoperator ($D\hat{J}_z^2$, $D < 0$) verwendet, sodass die Anregungsenergie dem Übergang aus einem Grundzustand $|\pm J\rangle$ in einen angeregten Zustand $|\pm(J-1)\rangle$ zugeordnet werden kann (vgl. Abschnitt 3.2.4). Die klassische MAE ergibt sich dann nach (3.18b) ($K = -E_{sf}J^2/(2J-1)$). Da zur Berechnung die Quantenzahlen J bekannt sein müssen, werden diese anhand von *ab-initio*-Rechnungen bestimmt. Dabei lässt sich eine Abhängigkeit vom Adsorptionsplatz des Atoms feststellen. Für die Dimere werden daher zunächst die Adsorptionsplätze der Atome und daraufhin die Quantenzahlen J bestimmt.

Bei der Formation eines Dimers (vgl. Abschnitt 2.3.2) können sich die Atome in verschiedenen Konfigurationen bezüglich der Adsorptionsplätze anlagern. Abbildung 4.3 stellt die Topographie eines Co-Dimers mit einer atomaren Auflösung des Substrats dar. Die Pt-Atome werden mit blauen Kreisen markiert und der hcp-Adsorptionsplatz mit roten Kreisen, wobei die Zuordnung der Adsorptionsplätze nicht eindeutig bestimmt ist. Beim überlagerten Raster lassen sich die beiden Adsorptionsplätze durch verschieden orientierte Dreiecke erkennen. Die Fortpflanzung des Gitters auf das leicht länglichen Dimer ermöglicht die Bestimmung der Adsorptionsplätze. Der angepasste Höhenkontrast zeigt den höchsten Punkt des Dimers genau zwischen zwei verschiedenen Dreiecken (bzw. Adsorptionsplätzen). Da die lange Achse des Dimers in Richtung der nächsten unterschiedlichen

4.2 Analyse von Fe-Atomen, -Dimeren, -Trimeren und Co-Dimeren, -Trimeren auf Pt(111)

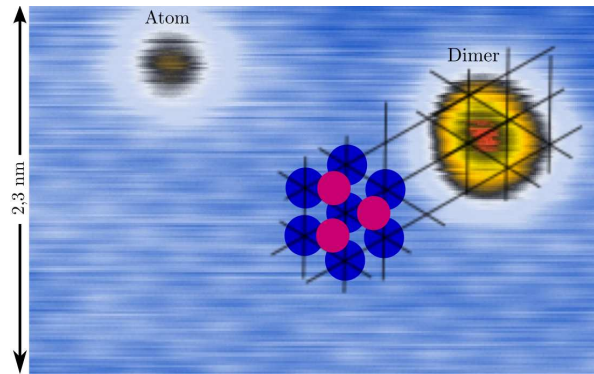


Abbildung 4.3: Modell der atomaren Auflösung (blaue Kreise: Pt-Atome und rote: hcp-Adsorptionsplätze) erweitert auf das Dimer (schwarze Linien zeigen die Kristallorientierung) zur Bestimmung der Adsorptionsplätze

Adsorptionsplätze liegt, lässt sich daraus schließen, dass die Atome des Dimers die nächsten Nachbar-Adsorptionsplätze, d. h. einen hcp- und einen fcc-Platz, einnehmen. Alle anderen Konfigurationen hätten eine andere Orientierung auf der Oberfläche und eine andere laterale Ausdehnung, weshalb sie ausgeschlossen werden können.

Für Fe-Dimere auf Pt(111) wird, gestützt durch *ab-initio*-Rechnungen, die gleiche Konfiguration angenommen [9]. Da Fe-Atome im Kristall einen kleineren nächsten Nachbarabstand als Co-Atome haben, bevorzugen Fe-Dimere wahrscheinlich einen noch kleineren Abstand der Adsorptionsplätze. Der kürzeste Abstand zwischen zwei fcc- bzw. zwei hcp-Plätzen (277 pm) ist größer als der kürzeste zwischen einem fcc- und hcp-Platz (160 pm), sodass die Annahme von verschiedenen Adsorptionsplätzen von Fe auf Pt(111) plausibel ist.

Mithilfe von *ab-initio*-Rechnungen wurden Spin- und Bahnmomente bestimmt (siehe schwarze Werte in Tabelle 4.1) und daraus die Quantenzahlen für die Atome und Dimere abgeschätzt. Dazu wird eine Erniedrigung des Spin- und des Bahnmoments bei der Formung eines Dimers berücksichtigt [7, 9], wobei die fehlenden Momente abgeschätzt wurden. Daraus lassen sich die Quantenzahlen J_b berechnen und anschließend auf ein Vielfaches von $1/2$ runden (J) (vgl. Abschnitt 3.2.2). Die Werte für Fe- und Co-Atome und -Dimere sind in Tabelle 4.1 (blaue Werte) zusammengefasst, woraus ersichtlich wird, dass J nicht immer eindeutig bestimmt werden kann. Für

die Trimere wurden die abgerundeten Quantenzahlen J des Dimers pro Atom verwendet.

Mithilfe der Quantenzahlen J lassen sich nun die MAEs berechnen, die in Tabelle 4.2 aufgelistet sind (vgl. Abschnitt 3.2.4). Für verschiedene Fe-Atome auf Pt(111) konnte jedoch nur eine Anregungsenergie E_{sf} beobachtet werden, sodass von der stabileren fcc-Position ausgegangen werden kann [9]. Dabei ergeben sich durch die verschiedenen möglichen Quantenzahlen unterschiedliche MAE-Werte der Atome, Dimere und Trimere.

Alle MAEs werden auf höhere Werte korrigiert. Dies lässt sich direkt aus der höheren Multiplizität des J -Multipletts im relativistischen Modell schließen. Die größte Abweichung von 36% zu dem ermittelten Werten des effektiven Spin-Modells wird beim Co-Dimer bestimmt (vgl. Tabelle 4.2 und [9]).

4.2.2 Austauschwechselwirkung

In den bezüglich des Hintergrundsignals korrigierten ITS-Spektren der Co- und Fe-Dimere auf Pt(111) lässt sich in Abbildung 4.4 neben der ersten Anregung E_{sf} bei ca. 6 meV eine weitere Anregung E_{sf2} bei ca. 55 meV erkennen. Mithilfe angepasster Gaußfunktionen lassen sich die

	Spinmoment [μ_B]		Bahnmoment [μ_B]		J_b	J
	lokal	gesamt	lokal	gesamt		
Fe-fcc	3,0	3,4	0,22	0,48	2,18	2; $5/2$
Fe-hcp	3,1	4,6	0,10	–	>2,3	–
Fe-Dimer	–	5,7	–	0,77	3,62	$7/2$; 4
Co-fcc	1,82	2,35	0,4	0,7	1,88	$3/2$; 2
Co-hcp	1,95	3,5	0,12	0,9	2,65	$5/2$; 3
Co-Dimer	–	3,5	–	1,28	3,03	3

Tabelle 4.1: Berechnete magnetische Momente und exakt berechnete Quantenzahl J_b mit Näherung zum nächsten Vielfachen von $1/2$ für Fe- und Co-Atome bzw. -Dimere (in schwarz dargestellt sind die Ergebnisse der *ab-initio*-Rechnungen [78] und in blau die abgeschätzten Werte).

4.2 Analyse von Fe-Atomen, -Dimeren, -Trimeren und Co-Dimeren, -Trimeren auf Pt(111)

	E_{sf} [meV]	$\frac{J}{J'}$	MAE [$\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$]	S	MAE [$\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$]
Co	$10,3 \pm 0,2$	2	$13,6 \pm 0,3$	2	10,3
		$3/2$	$11,6 \pm 0,2$		
Co ₂	$8,2 \pm 0,4$	3	$7,4 \pm 0,4$	4	5,5
Co ₃	$8,3 \pm 2$	$9/2$	$7,0 \pm 1,6$	6	5,0
Fe	$5,83 \pm 0,08$	2	$7,77 \pm 0,11$	$3/2$	6,53
		$5/2$	$9,11 \pm 0,13$		
Fe ₂	$5,89 \pm 0,09$	$7/2$	$6,01 \pm 0,09$	3	5,20
		4	$6,73 \pm 0,10$		
Fe ₃	$6,5 \pm 0,2$	5	$6,0 \pm 0,2$	$9/2$	5,5
		6	$7,1 \pm 0,2$		

Tabelle 4.2: Anregungsenergien von Fe- und Co-Atomen und -Clustern nach [9] mit abgeschätztem J und berechnetem MAE-Wert pro Atom im relativistischen Modell und im effektiven Spin-Modell mit S .

Anregungsenergien exakt bestimmen¹ (siehe Tabelle 4.3). Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, entspricht die erste Anregung einem Spin-Flip-Prozess im maximalen Multiplett, also in den kollinearen Zustand (3.22a) und hängt nach (3.18) mit der MAE zusammen. Die höheren Anregungen können mit dem Übergang aus dem Grundzustand in das nächsthöhere Multiplett, also in den nicht-kollinearen Zustand (3.22b) erklärt werden (vgl. Abschnitt 3.3). Zur Anregung in diesen höherenergetischen Zustand muss neben der MAE die Austauschwechselwirkung zwischen den Spins der beiden Atome überwunden werden, sodass sich die Energie (3.23) zu

$$E_{\text{sf}2} = (2J - 1)|D| + JJ_{\text{ex}} \quad (4.4)$$

ergibt. Daher lässt sich die Austauschkonstante J_{ex} für ein Dimer bestimmen, wobei der Wert für die MAE (D) aus der ersten Anregung gewonnen wurde. J_{ex} wurde in Tabelle 4.3 für die möglichen J ermittelt. Für das Fe-Dimer mit $J = 4$ stimmt das Ergebnis sehr gut mit den *ab-initio*-Rechnungen (11 meV) überein [9]. Die Austauschwechselwirkung bei den Co-Dimeren liegt in jedem Fall höher als die von Fe-Dimeren, was durch

¹Die Anregungsenergien E_{sf} wurden aus den d^2I/dU^2 -Spektren in Abbildung 4.4 ermittelt und unterscheiden sich leicht von den bestimmten Mittelwerten aus vielen Messungen in [9].

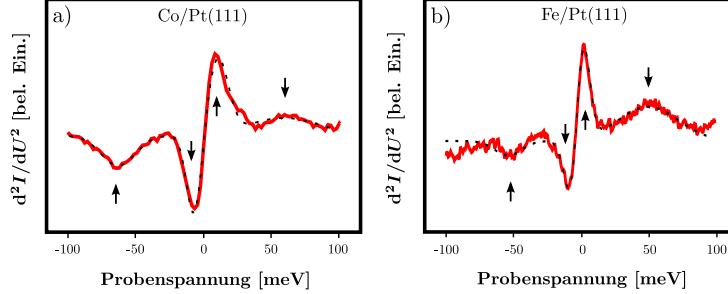


Abbildung 4.4: Korrigierte d^2I/dU^2 -Spektren mit zwei Anregungen (indiziert mit Pfeilen) a) eines Co-Dimers auf Pt(111) ($U = 300$ meV, $I = 44$ nA, $V_{\text{mod}} = 3$ mV, $S = 100$ μ V) und b) eines Fe-Dimers auf Pt(111) ($U = 200$ meV, $I = 174$ nA, $V_{\text{mod}} = 3$ mV, $S = 300$ μ V) aus [9].

	E_{sf} [meV]	$E_{\text{sf}2}$ [meV]	J	J_{ex} [meV]	J'	J'_{ex} [meV]
Co	$8,6 \pm 0,3$	61 ± 2	3	$17,4 \pm 0,8$	–	–
Fe	$5,7 \pm 0,2$	52 ± 1	$7/2$	$13,2 \pm 0,2$	4	$11,6 \pm 0,2$

Tabelle 4.3: Anregungsenergien von Fe- und Co-Dimeren mit den entsprechen J für die Dimere, sowie die Austauschwechselwirkung

ein Elektron mehr in der d -Schale erklärt werden kann.

Die Curie-Temperatur T_c , bei welcher der Ferromagnetismus in einem Festkörper zusammenbricht, steht mit der Austauschwechselwirkung über

$$\frac{T_c k_B}{J_{\text{ex}} j(j+1)} = \frac{2}{3} \quad (4.5)$$

in Verbindung [53], wobei k_B die Boltzmannkonstante ist. Die höhere Curie-Temperatur ($T_c = 1388$ K) von Co im Vergleich zu Fe ($T_c = 1041$ K) lässt ein höheres J_{ex} erwarten [53]. Beim Berechnen des Quotienten nach (4.5) ergibt sich für Co 1,8 ($J = 3$) und für Fe 1 ($J = 4$). Die Austauschwechselwirkung des Dimers wird somit größer bestimmt als durch das Weiss-Heisenberg-Modell vorausgesagt. Der Unterschied zum Festkörper kann neben der unterschiedlichen Symmetrie durch den Abstand der beiden Atome erklärt werden.

In Abschnitt 3.2.2 wurde erklärt, dass lediglich J_{tot} eine gute Quantenzahl für ein Dimer darstellt, sodass J eines Dimers auch halbzahlig (vgl. Fe-

Dimer in Tabelle 4.1) sein kann. In diesem Fall müssen für die Atome im Dimer verschiedene Quantenzahlen angenommen werden $j_1 \neq j_2$. Trotzdem kann die höherenergetische Anregungsenergie mit einem Übergang in ein höheres Multiplett erklärt werden. Die Austauschkonstante J_{ex} kann dabei jedoch nicht bestimmt werden.

Zur Überprüfung einer ferromagnetischen Kopplung des Dimers werden die möglichen Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem Singulettzustand $|J = 0, J_z = 0\rangle$, der den antiferromagnetischen Grundzustand beschreibt, betrachtet. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten das Dimer anhand von Elektron-Elektron-Streuung anzuregen. Durch die nicht-Spin-Flip-Streuung wird das Dimer in den Zustand $|J = 1, J_z = 0\rangle$ des höheren Multipletts angehoben. Der Energieunterschied zu diesem Zustand entspricht J_{ex} . Bei der Spin-Flip-Streuung geht das Dimer in den Zustand $|J = 1, J_z = \pm 1\rangle$ mit dem zugehörige Energieunterschied $J_{\text{ex}} - D$ über. Aus den beiden Anregungen des Dimers würde sich dann ein $|D|$ im Bereich von 10 meV und eine MAE im Bereich von 100 meV herausstellen. Eine antiferromagnetische Kopplung kann also experimentell ausgeschlossen werden.

4.2.3 Anregungswahrscheinlichkeiten und Lebensdauern der angeregten Zustände

Mithilfe der angepassten Gaußkurven des d^2I/dU^2 -Spektrums lassen sich die Flächen unter den Extrema und somit die Anregungswahrscheinlichkeiten bestimmen (vgl. Abschnitt 2.1.3). Obwohl die Extrema völlig verschiedene Höhen und Breiten besitzen, ergibt sich die Fläche unter den Extrema als sehr ähnlich. Die bestimmten Anregungswahrscheinlichkeiten der kollinearen Anregungen p_1 und der nicht-kollinearen Anregungen p_2 (siehe Tabelle 4.4) sind sehr klein und erklären die Notwendigkeit der Messung eines d^2I/dU^2 -Spektrums. Da sich nach dem relativistischen Modell für beide Anregungen gleiche Anregungswahrscheinlichkeiten p_1 und p_2 wie im Experiment ergeben, bestätigt die Messung die Verwendung dieses Modells (vgl. Abschnitt 3.3). Weiterhin wurde durch die Anpassung mit den Gaußkurven die Breite der Anregungen bestimmt, dabei ergeben sich sowohl innerhalb der Spektren als auch im Vergleich von Fe und Co deutlich unterschiedliche Breiten der Anregungen (siehe Abbildung 4.4). Da die experimentelle Verbreiterung in beiden Fällen gleich war, ergeben sich verschiedene intrinsische Breiten des Signals und somit Lebensdauern der

	τ_1 [fs]	τ_2 [fs]	p_1 [%]	p_2 [%]
Co	32 ± 1	10 ± 1	$1,8 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$
Fe	47 ± 2	12 ± 1	$0,9 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,6$

Tabelle 4.4: Lebensdauern und Anregungswahrscheinlichkeiten beider Anregungen bei Fe- und Co-Dimeren

angeregten Zustände (vgl. Abschnitt 2.1.3). Zwei Tendenzen lassen sich deutlich erkennen: Die Lebensdauern der angeregten Zustände der Co-Dimere sind kürzer als die der Fe-Dimere; diejenigen der nicht-kollinearen Anregungen τ_2 sind kürzer als die kollinearen τ_1 (vgl. Tabelle 4.4). Da die Relaxation durch die Substratelektronen bewirkt wird und die Hybridisierung bei Co stärker als bei Fe ist, kann die kürzere Lebensdauer auf diese Weise erklärt werden.

Beim Vergleich der nicht-kollinearen mit der kollinearen Anregung stellt sich unter Anwendung des relativistischen Modells eine höhere Abregungswahrscheinlichkeit beim nicht-kollinearen Zustand heraus (vgl. Abschnitt 3.3). Dies wird in Abbildung 3.2 durch die drei möglichen Relaxationskanäle ersichtlich. Dabei lässt sich jedoch nur ein qualitativer Zusammenhang zwischen den gemessenen Lebensdauern und der Abregungswahrscheinlichkeit finden. Zusätzlich hängt die Lebensdauer von der Energie des Zustands ab. Dies bringt jedoch auch keine quantitative Übereinstimmung der gemessenen Ergebnisse mit sich (vgl. Abschnitt 3.2.4). Selbst anhand einer Kombination der drei Abregungskanäle und der Energie können die unterschiedlichen Lebensdauern nicht vollständig erklärt werden.

4.2.4 Zusammenfassung

Durch die Verwendung des relativistischen Modells wurden bereits veröffentlichte Werte der magnetischen Eigenschaften von Atomen und kleinen Clustern auf Oberflächen korrigiert, welche zuvor mit dem effektiven Spin-Modell analysiert wurden. Die Neubestimmten Werte konnten, durch das allgemeinere relativistische Modell, mit Daten anderer Experimente verglichen werden. Die größte Schwierigkeit des Modells stellt die genaue Bestimmung der Quantenzahl J für $3d$ -Atome und Cluster auf einer metallischen Oberfläche dar. Deshalb konnten nur begründete Abschätzungen vorgenommen werden, die sich anhand der plausiblen Ergebnisse am Ende

4.2 Analyse von Fe-Atomen, -Dimeren, -Trimeren und Co-Dimeren, -Trimeren auf Pt(111)

als richtig erwiesen.

Bei der genaueren Untersuchung der Dimere konnten die Adsorptionsplätze auf hcp-fcc-Plätze der Atome eines Co-Dimers bestimmt werden. Die Verhältnisse der Anregungswahrscheinlichkeiten entsprechen den Erwartungen des Modells. Die Lebensdauern der angeregten Zustände sind wegen der starken Kopplung zum Substrat sehr kurz und entsprechen den erwarteten Trends.

5 Gadolinium auf Pt(111) und Cu(111)

Da Fe- und Co-Atome auf Pt(111) wegen der kurzen Lebensdauer ihres angeregten Zustands über kein stabiles magnetisches Moment verfügen, liegt die Vermutung nahe, dass ein stabiles magnetisches Moment durch die Verwendung von Gd-Atomen erreicht werden könnte. Das magnetische Moment resultiert aus der inneren $4f$ -Schale und ist somit vom Substrat abgeschirmt. Für erste Experimente wurde das Atom mit dem größtmöglichen Spin S ausgesucht, der mit dem effektiven Spin gleichgesetzt wurde. Der Kondoeffekt bei diesem System kann jedoch nicht a priori ausgeschlossen werden. Aus den Messungen an Gd konnten viele Schlussfolgerungen bezüglich des Substrateinflusses auf einzelne Gd-Atome und Gd-Dimere gezogen und mit den $3d$ -Atomen bzw. -Dimeren verglichen werden. Insbesondere war nicht klar, ob überhaupt magnetische Übergänge in der $4f$ -Schale durch die tunnelnden Elektronen ausgelöst werden können.

5.1 Gadolinium

Das freie Gd-Atom befindet sich in folgender elektronischer Konfiguration: $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$. In einem Gd-Festkörper hybridisieren die s - und d -Elektronen mit dem Leitungsband, sodass aus der halb gefüllten $4f$ -Schale die Quantenzahlen $S = J = 7/2$ ($L = 0$) nach den Hundschen Regeln bestimmt werden können (vgl. Abschnitt 3.1). Das gemessene magnetische Moment im Festkörper beträgt $7,55 \mu_B$ [84] und ist somit größer als das erwartete Moment von $7 \mu_B$. Die Erhöhung wird durch die Polarisation der delokalisierten $5d6s$ -Elektronen erklärt [85, 84, 86]. Unter der Variation des Drucks auf den Gd-Kristall verändert sich das Kristallfeld. Da sich das magnetische Moment dadurch nur geringfügig verändert, ergibt sich lediglich ein geringer Einfluss des Kristallfelds auf die $4f$ -Schale [87, 88]. Die gemessene MAE von $35 \mu\text{eV}/\text{Atom}$ hängt im Gegensatz zum magnetischen

Moment vom Druck auf den Kristall ab [89]. Daher wird der Einfluss des d -Elektrons auf die MAE und die damit verbundene starke intra-atomare Wechselwirkung (Größenordnung von 100 meV) zwischen der d - und f -Schale deutlich [90]. Da die MAE der $4f$ -Schale aus dem Kristallfeld auf die Orbitale resultiert, wird für $L = 0$ keine MAE erwartet. Lediglich wenn sich das Gd-Atom nicht exakt im Zustand $|L_z = 0, S_z = 7/2\rangle$ befindet, kann es einen kleinen Anteil der gemessenen MAE erklären. Der größte Anteil der MAE resultiert allerdings aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung des d -Elektrons [86].

Gd-Atome in einem Platineinkristall befinden sich in einem Gd^{3+} -Zustand [91], sodass für einzelne Atome auf Pt(111) die bestimmten Quantenzahlen für die f -Schale angenommen werden können. Dies wurde durch *ab-initio*-Rechnungen, auch für Gd auf Cu(111), bestätigt [78]. Bei einem einzelnen Atom auf einer Oberfläche kann die Symmetriebrechung zu einer MAE führen, die größer als die im Festkörper ist. Bis heute wurden allerdings nur Experimente an Festkörpern oder in Verbindungen vorgenommen.

Zwei Spin-Flip-Prozesse könnten ein Gd-Atome mit tunnelnden Elektronen anregen (vgl. Abschnitt 3.2.4). Der direkte Prozess, bei dem das tunnelnde Elektron mit den Elektronen der f -Schale streut oder der indirekte, bei dem das Elektron mit der d -Schale streut und diese das Drehmoment durch die starke intra-atomare Wechselwirkung an die f -Schale überträgt. Durch den inversen Prozess der indirekten Anregung kann das Atom wieder in den Grundzustand übergehen. Dieser Relaxationsprozess wurde bereits mit XMCD-Messungen [92] nachgewiesen. Allerdings war unklar, ob die Anregungswahrscheinlichkeit der Prozesse ausreicht, um sie mit inelastischer Tunnelspektroskopie zu beobachten.

5.2 Gd-Atome

5.2.1 ITS-Experimente

Die gemessenen d^2I/dU^2 -Spektren von Gd-Atomen auf Pt(111) und Cu(111) sind mit ihrer Topographie in Abbildung 5.1 repräsentativ für alle gemessenen Spektren dargestellt. Die d^2I/dU^2 -Spektren auf einem Atom zeigen deutlich ein Maximum und ein Minimum symmetrisch zum Ursprung (blaue Spektren in Abbildung 5.1), was der Signatur einer inelastischen Anregung entspricht (vgl. Abschnitt 2.1.3). In der gleichen Messung wurden

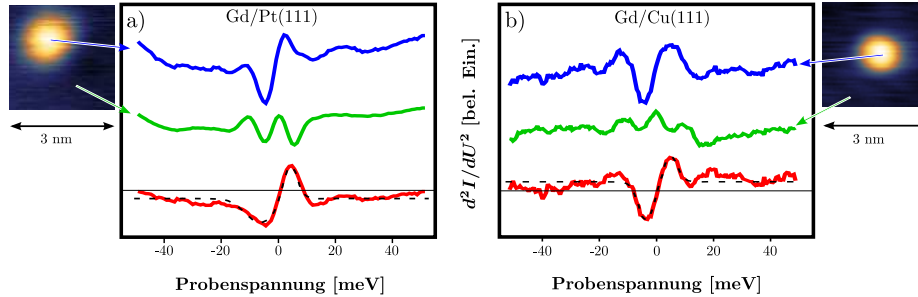


Abbildung 5.1: d^2I/dU^2 -Spektrum eines Gd-Atoms auf a) Pt(111) und b) Cu(111) (blau), d^2I/dU^2 -Spektrum auf dem Substrat (grün) und das korrigierte Spektrum (rot) mit Anpassung einer Gaußkurve (schwarz gestrichelt) mit jeweiliger Topographie des Atoms. ($V_{\text{mod}} = 3 \text{ mV}$, $U = 50 \text{ mV}$ Cu(111): $S = 3 \text{ mV}$, $I = 18 \text{ nA}$, $T = 2,5 \text{ K}$, Pt(111): $S = 0,3 \text{ mV}$, $I = 7 \text{ nA}$, $T = 4,2 \text{ K}$)

die Hintergrundsignale auf dem Substrat (grüne Spektren) aufgenommen. Die um die Hintergründe korrigierten d^2I/dU^2 -Spektren werden in rot dargestellt und wurden mit einer Gaußkurve angepasst (gestrichelte schwarze Linie) um die Position, Breite und Höhe der Extrema zu bestimmen. Die inelastische Anregung von Gd auf Pt(111) liegt bei $5,2 \text{ meV}$ und ist somit ein wenig höher als diejenige von Gd auf Cu(111) mit $4,5 \text{ meV}$. Die kleinen Unterschiede in der Intensität des Minimums und des Maximums in einem Spektrum können unter der Annahme einer Spin-Flip-Anregung (s. u.) durch eine Spinpolarisation des Substrats bzw. der Spitze erklärt werden [69]. Die Anregungswahrscheinlichkeit, berechnet aus der Fläche unter den Extrema, liegt bei 8% auf Pt(111) und bei $4,6\%$ auf Cu(111) (vgl. Abschnitt 2.1.3). Im Vergleich zu Fe und Co auf Pt(111) war es bei Gd viel schwieriger, ein inelastisches Signal auf den Atomen zu erhalten. Die Form bzw. Zustandsdichte nahe E_F der Spitze scheint einen noch größeren Einfluss auf die Möglichkeit der Anregung zu haben, obwohl die gemessenen Anregungswahrscheinlichkeiten in der gleichen Größenordnung wie im Falle von Co- und Fe-Atomen auf Pt(111) liegen [9].

Die Ursache der Maxima im d^2I/dU^2 -Signal kann, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, in Vibronen, in Spin-Flip-Anregungen wie auch im Kondoeffekt liegen und werden im Folgenden untersucht.

Da die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs zwischen den beiden Grundzuständen mithilfe eines Substartselektrons nicht verschwindet, kann bei

einzelnen Gd-Atomen auf den beiden verwendeten Substraten zu einem Kondoeffekt führen (vgl. Abschnitt 3.2.3). Allerdings zeigt sich, unter der Annahme der führenden uniaxialen Anisotropie mit $J = 7/2$, eine sehr geringe Kopplung der beiden Grundzustände (s.u.), sodass die Übergangswahrscheinlichkeit und somit der Kondoeffekt stark unterdrückt wird.

Zur Abschätzung der Vibronenenergie eines Gd-Atoms auf Pt(111) wurden *ab-initio*-Rechnungen durchgeführt und verwendet. Dazu wurde das Atom aus der Gleichgewichtslage in Richtung der Verbindung von fcc-hcp-Plätzen verschoben und dessen Energie berechnet (siehe Punkte in Abbildung 5.2 a)) [78]. Das Potential kann nach der Spiegelung quadratisch angepasst (siehe Linie) und eine Krümmung von $A_{\text{Pot}} = 0,8 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ bestimmt werden. Die harmonische Näherung der Vibronenenergie in Abhängigkeit von A_{Pot} lautet

$$E_{\text{Vibron}} = \hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{2A_{\text{Pot}}}{m_{\text{A}}}}, \quad (5.1)$$

wobei $m_{\text{A}} = 157 \text{ u}$ für die Masse eines Gd-Atoms steht. Diese untere Abschätzung der Vibronenenergie berechnet sich zu $6,5 \text{ meV}$ und liegt oberhalb der gemessenen Anregungsenergie ($5,2 \text{ meV}$), sodass für Gd-Atome auf Pt(111) die Vibronenanregung unwahrscheinlich ist. Für Gd-Atome auf Cu(111) liegt die gleiche Symmetrie der Oberfläche, jedoch eine kleinere Gitterkonstante vor. Die Krümmung des Potentials wird dadurch vergrößert. Allerdings erweist sich die Barriere als niedriger und die Bindung zur Cu(111)-Oberfläche als schwächer, was einen gegenteiligen Effekt auf das Potential mit sich führt [49]. Daher kann keine Abschätzung der Vibronenenergie vorgenommen werden. Allerdings lässt die ähnliche Anregungsenergie und Anregungswahrscheinlichkeit auf beiden Substraten den Schluss zu, dass es sich um die gleiche Anregung handelt.

Somit bleibt als einzige mögliche Anregung die Spin-Fip-Anregung. Offensichtlich ist die Anregung der $4f$ -Schale eines Gd-Atoms durch ein tunnelndes Elektron möglich, was eine Untersuchung der magnetischen Eigenschaften zulässt. Ob es sich um einen direkten oder indirekten Anregungsprozess der $4f$ -Elektronen handelt, kann anhand dieses Experiments nicht bestimmt werden.

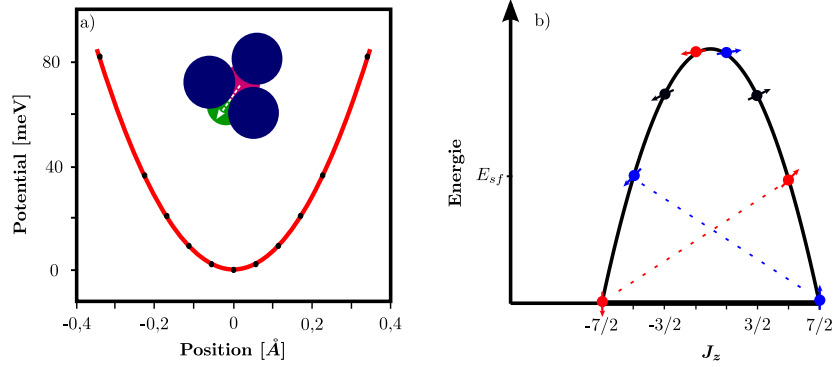


Abbildung 5.2: a) Berechnetes Potential eines Gd-Atoms bezüglich der Auslenkung aus der Gleichgewichtslage; b) schematische Darstellung der Zustände des niedrigsten Multipletts und deren Kopplungen

MAE

Die Energie der Spin-Flip-Anregung hängt mit der MAE eines Gd-Atoms auf Pt(111) bzw. Cu(111) zusammen (vgl. Abschnitt 3.2.4). Da die f -Orbitale durch die Austauschwechselwirkung die d -Elektronen des Pt(111) polarisieren, kann anhand der Symmetrie eine uniaxiale MAE mit der leichten Achse senkrecht zur Oberfläche wie bei $3d$ -Metallen [9, 7] angenommen werden. Die dreizählige Symmetrie des Systems kann durch den minimalen Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{\text{Gd}} = D\hat{J}_z^2 + E_6(\hat{J}_+^6 + \hat{J}_-^6) \quad (5.2)$$

beschrieben werden (siehe Abschnitt 3.2.2). Die gemessene Anregung entspricht dem Übergang aus dem Grundzustand

$$\psi_{-7/2} = -\sqrt{1-\epsilon}|-7/2\rangle + \sqrt{\epsilon}|5/2\rangle \quad (5.3)$$

in den entsprechenden ersten angeregten Zustand

$$\psi_{-5/2} = -\sqrt{1-\epsilon}|5/2\rangle - \sqrt{\epsilon}|-7/2\rangle. \quad (5.4)$$

Der Übergang aus dem anderen Grundzustand ($\psi_{7/2} \rightarrow \psi_{5/2}$) ist analog. Der uniaxiale Anisotropieterm mit $D(< 0)$ dominiert in (5.2) und kann als einziger bestimmt werden, da nur eine Anregungsenergie gemessen wurde. Aus $D \gg E_6$ resultiert $\epsilon \rightarrow 0$ und daher kann D berechnet werden (vgl.

(3.18)). Die ermittelten Konstanten D und K (MAE) wurden in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die MAE der Atome auf beiden Substraten liegt bei ca. 10 meV ist somit bedeutend größer als im Festkörper ($35 \mu\text{eV}/\text{Atom}$) [89]. Die gemessenen MAE weisen auf die Wechselwirkung mit den Substratelektronen hin, da die MAE bei einer höheren Zustandsdichte nahe E_F des Pt(111)-Substrats größer ist. Die höhere Zustandsdichte der d -Elektronen bei E_F verstärkt den intra-atomaren Austausch zu den f -Elektronen und erhöht somit die MAE. Eine Polarisation der d -Elektronen wie im Festkörper kann mithilfe von *ab-initio*-Rechnungen ausgeschlossen werden [78]. Unter Betrachtung des vollständigen Hamiltonoperators $\hat{H}_{C_{3v}}$ ermöglichen die gemischten Stevensoperatoren $\hat{O}_6^3 \propto (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3)$ und $\hat{O}_4^3 \propto (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3)$ das Mischen weiterer Zustände (siehe Anhang A.1). Der Grundzustand und der erste angeregte Zustand ergeben sich jeweils zu einer Superposition von drei J_z -Eigenzuständen. Daher kann es aus jedem Grundzustand drei Spin-Flip-Übergänge (in alle Zustände verschiedener Farbe in Abbildung 5.2) und zwei nicht-Spin-Flip-Übergänge (in die Zustände mit gleicher Farbe) geben, welche maximal die Energie der MAE haben können. Bei den Energien der höheren Zustände von Gd auf Pt(111) (8,6 meV und 10,3 meV) und auf Cu(111) (7,5 meV und 9,0 meV) konnten keine weiteren Übergänge beobachtet werden (siehe Abbildung 5.1). Daraus folgt eine sehr niedrige Übergangswahrscheinlichkeit. Lediglich der Übergang in den Zustand mit dem größten Anteil von $|\pm 5/2\rangle$ in der Wellenfunktion wurde beobachtet. Der Übergang in den anderen Grundzustand benötigt keine Energie und kann somit nicht gemessen werden. Aus den geringen Übergangswahrscheinlichkeiten der nicht beobachteten Übergänge ergibt sich eine kleine Kopplung der Zustände. Der Vielteilchen-Zustand, der im Kondoeffekt beschrieben wird, kann daher ausgeschlossen werden (vgl. Abschnitt 3.2.2). Allerdings besteht bei Gd-Atomen auf Cu(111) und Pt(111) keine Möglichkeit ein stabiles magnetisches Moment zu erhalten. Die Gd-Atome können sich auf Pt(111) und Cu(111) auf zwei verschiedenen Adsorptionsplätzen (hcp und fcc-Plätze) anlagern, was die MAE beeinflussen könnte. Die theoretisch berechneten MAE der Gd-Atome hängen leicht von den Adsorptionsplätzen ab. Auf Cu(111) ergeben sich für die MAE 8,7 meV (hcp) und 8,1 meV (fcc) sowie auf Pt(111) 9,5 meV (hcp) und 8,9 meV (fcc). Die Werte stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten überein und zeigen zudem eine höhere MAE auf Pt(111). Bei den Messungen konnten jedoch keine Unterschiede bei den Anregungen in Ab-

Substrat	E_{sf} [meV]	J	MAE [meV]	$ D $ [meV]
Cu(111)	$4,5 \pm 0,3$	$7/2$	$9,2 \pm 0,4$	$0,75 \pm 0,03$
Pt(111)	$5,2 \pm 0,3$	$7/2$	$10,6 \pm 0,4$	$0,86 \pm 0,03$

Tabelle 5.1: Gemessene Anregungsenergien und berechnete J von Gd-Atomen auf Pt(111) bzw. Cu(111) mit den resultierenden D - und MAE-Werten

hängigkeit von den Adsorptionsplätzen ermittelt werden. Möglicherweise war der Energieunterschied innerhalb des Fehlers der Anregungsenergien. Eine andere Erklärung könnte sein, dass die Atome sich während der Topographieaufnahmen immer auf einen der beiden Plätze verschieben.

Im Vergleich zu Co-Atomen auf Pt(111) (siehe Abschnitt 4.1.1) liegt die MAE bei Gd etwas niedriger. Der Einfluss der beiden untersuchten Substrate ändert die magnetischen Eigenschaften eines Gd-Atoms nur leicht. Im Gegensatz dazu zeigen Co-Atome auf verschiedenen Oberflächen ganz unterschiedliche Effekte. So hat Co auf Pt(111) eine MAE, jedoch auf Cu(111) ein unterdrücktes magnetisches Moment, was durch den Kondo-effekt hervorgerufen wird [9, 7, 93].

Lebensdauern der angeregten Zustände

Die Breite der Extrema gibt Aufschluss über die Lebensdauern der angeregten Zustände (siehe Abschnitt 2.1.3). Dabei ergeben sich die Lebensdauern des angeregten Zustands eines Gd-Atoms auf Cu(111) zu $\tau_{\text{Gd/Cu}} = (160 \pm 80)$ fs und auf Pt(111) zu $\tau_{\text{Gd/Pt}} = (100 \pm 20)$ fs. Der große Fehler des ersten Werts zeigt, dass die Lebensdauer des ersten angeregten Zustands nahe an der Auflösung des Experiments liegt. Trotzdem lässt sich die Tendenz einer kürzeren Lebensdauer auf Pt(111) erkennen. Dies kann quantitativ durch die Unterschiede in den Zustandsdichten der Substrate nahe E_F erklärt werden. Aufgrund der höheren Zustandsdichte des Pt(111) um E_F stehen mehr Elektronen für einen Streuprozess zur Abregung zur Verfügung. Zusätzlich führt die höhere Energie der Anregung zu einer kürzeren Lebensdauer (vgl. Abschnitt 3.2.4).

Aufgrund der Abschirmung der $4f$ -Elektronen könnte im Vergleich zu den gemessenen Lebensdauern eine längere Lebensdauer für die Gd-Atome auf beiden Substraten erwartet werden. Allerdings kann durch die Kopp-

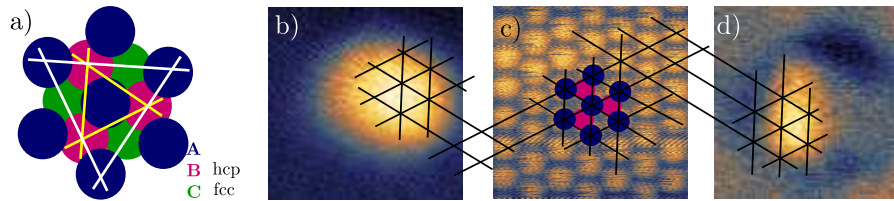


Abbildung 5.3: a) Darstellung der ersten drei Atomlagen mit beiden Adsorptionsplätzen (grün und rot) und möglichen Adsorptionsrichtungen der Dimere b) Topographie eines Dimers, c) atomare Auflösung von Pt(111) und d) d^2I/dU^2 -Karte des Gd-Dimers in b)

lung der $4f$ -Elektronen zum Leitungsband stehts noch effektive Relaxation stattfinden. Zusätzlich gibt es eine Übergangswahrscheinlichkeit vom angeregten Zustand $\psi_{\pm 5/2}$ in den anderen Grundzustand $\psi_{\mp 7/2}$, der die Lebensdauer des angeregten Zustands verkürzt. Trotzdem ergeben sich längere Lebensdauern als bei den $3d$ -Atomen auf Pt(111) [9].

Die mittlere Zeit zwischen zwei möglichen Spin-Flip-Streuungen T_{An} betrug bei Gd auf Pt(111) ca. 200 ps bei 7 nA und bei Gd auf Cu(111) ca. 2 ns bei 18 nA, und ergibt sich somit um jeweils mehrere Größenordnungen länger als die Lebensdauer, sodass Gd-Atome immer aus dem Grundzustand angeregt wurden.

5.3 Gd-Dimere

5.3.1 Adsorptionsplätze der Dimere

Gd-Dimere wurden mittels atomarer Manipulation aus einzelnen Gd-Atomen hergestellt und zeigen, wie auch die Co-Dimere, ein höheres Topographiesignal als die Atome (siehe Abschnitt 2.3.2). Die beiden Gd-Atome eines Dimers können sich in unterschiedlichen Konfigurationen auf den (111)-Oberflächen anlagern. Da das Gd-Atom im Vergleich zu einem Co-Atom größer ist, kann nicht ohne weiteres von der gleichen Konfiguration wie bei Co-Dimeren auf Pt(111) (hcp-fcc) ausgegangen werden (vgl. Abschnitt 4.2.1). Die etwas weiter entfernten nächsten hcp-hcp- bzw. fcc-fcc-Adsorptionsplätze sind somit auch möglich. Es gibt jedoch kein Topographiebild eines Gd-Dimers mit atomarer Auflösung des Substrats, welches geeignet wäre, um die Adsorptionsplätze zu bestimmen.

Ein Gd-Dimer zeigt eine elliptische Topographie mit der längeren Achse in Richtung der Verbindungslinie zwischen den beiden Atomen, woraus die dominierende zweizählige Symmetrie eines Dimers in der Ebene resultiert. Das Modell in Abbildung 5.3 a) zeigt die Atome der obersten drei Atomlagen einer fcc-(111)-Oberfläche, sowie die beiden möglichen Adsorptionsplätze (rot: hcp und grün: fcc). Zudem sind die möglichen längeren Achsen eines Dimers bei einer Adsorption auf hcp-fcc-Plätzen (weiße Linie), wie auch für gleiche Adsorptionsplätze (gelbe Linie) dargestellt. Durch eine atomare Auflösung des Pt(111)-Substrats (Abbildung 5.3 c)) können die beiden Richtungen eindeutig bestimmt werden. Die Symmetrie der atomaren Anordnung (gezeichnet mit den schwarzen Linien) erstreckt sich über den ganzen Kristall, da die Experimente auf einem Einkristall durchgeführt wurden. Die Richtung der langen Achse eines Gd-Dimers erweist sich somit als ausreichend zur Unterscheidung der beiden Adsorptionskonfigurationen. Die Topographie eines Gd-Dimers auf Pt(111) konnte jedoch keine eindeutigen Aufschluss über die verlängerte Achse des Gd-Dimers erbringen (siehe Abbildung 5.3 b)). Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der Ausrichtung des Dimers kann durch das ortsaufgelöste d^2I/dU^2 -Signal der kollinearen Anregung eines Gd-Dimers erreicht werden. Eine d^2I/dU^2 -Karte bei der niedrigeren Anregungsenergie (4,3 meV) zeigt in Abbildung 5.3 d) die räumliche Verteilung dieser Anregung und somit die Ausrichtung des Dimers. Verglichen mit dem Modell der Atome des (111)-Substrats (Abbildung 5.3 d)) ist das Dimer deutlich in die Richtung gleicher Adsorptionsplätze verlängert, d. h. die Gd-Dimere auf Pt(111) lagern sich auf gleichen Adsorptionsplätzen an. Welche der beiden Konfigurationen (hcp-hcp oder fcc-fcc) dabei bevorzugt wird, konnte nicht bestimmt werden.

Für das Gd-Dimer auf Cu(111) stehen keine aussagekräftigen Daten zur Bestimmung der Adsorptionsplätze zur Verfügung. Jedoch besitzt Kupfer eine um 8% kleinere Gitterkonstante als Pt(111) [50], sodass die nähere fcc-hcp-Anordnung unwahrscheinlich ist.

5.3.2 ITS-Experimente

Das Gd-Dimer auf Pt(111) zeigt Anregungen bei 6,5 meV und 40 meV, die jeweils eine Anregungswahrscheinlichkeit von $p_1 = (2 \pm 1)\%$ und $p_2 = (3 \pm 1)\%$ haben. Das Gd-Dimer auf Cu(111) hat inelastische Anregungen bei 4,2 meV und 17,9 meV mit den Anregungswahrscheinlichkeiten $p_1 =$

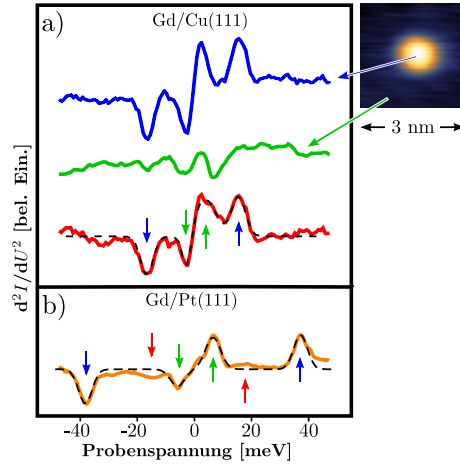


Abbildung 5.4: a) d^2I/dU^2 -Spektren eines Gd-Dimers auf Cu(111) (blau), ein d^2I/dU^2 -Hintergrundspektrum auf Cu(111) (grün) und das korrigierte d^2I/dU^2 -Spektrum (rot) mit Anpassung (schwarz gestrichelt) und entsprechender Topographie b) korrigiertes d^2I/dU^2 -Spektrum eines Gd-Dimers auf Pt(111) (Gd/Cu(111): $V_{\text{mod}} = 3 \text{ mV}$, $S = 0,3 \text{ mV}$, $T = 2,5 \text{ K}$, $U = 100 \text{ mV}$, $I = 16 \text{ nA}$) Gd/Pt(111): $V_{\text{mod}} = 2 \text{ mV}$, $S = 0,1 \text{ mV}$, $T = 2,5 \text{ K}$, $U = 50 \text{ mV}$, $I = 28 \text{ nA}$)

$(5,7 \pm 0,6)\%$ und $p_2 = (6,7 \pm 0,3)\%$ (vgl. Tabelle 5.2). Alle Extrema eines Gd-Dimers haben jeweils auf beiden Substraten die gleiche Fläche und somit gleiche Anregungswahrscheinlichkeiten in den kollinearen und nicht-kollinearen Zustand (siehe Abbildung 5.4 und Tabelle 5.2). Die einzige Ausnahme zeigt die Fläche des niederenergetischen Minimums eines Gd-Dimers auf Pt(111) ($6,5 \text{ meV}$), das eine kleinere Fläche hat. Der Effekt könnte durch eine veränderte lokale Zustandsdichte um E_F erklärt werden. Die Anregungswahrscheinlichkeiten aller Anregungen liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den Gd-Atomen.

MAE

Da der Spin in der $4f$ -Schale getragen wird, kann die Quantenzahl J der Atome wie im Festkörper als $j = 7/2$ und die eines Dimers als $J = 7$ angenommen werden¹, was nicht wie bei den $3d$ -Elementen von den Ad-

¹Die angenommenen Quantenzahlen $J = 7$ für ein Gd-Dimer auf beiden Substraten wurden durch *ab-initio*-Rechnungen bestätigt [78].

	Cu(111)	Pt(111)
E_{sf} [meV]	$4,2 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,2$
p_1 [%]	$5,7 \pm 0,6$	2 ± 1
τ_1 [fs]	122 ± 33	90 ± 10
E_{sf2} [meV]	$17,9 \pm 0,1$	$40,0 \pm 0,2$
p_2 [%]	$6,7 \pm 0,3$	3 ± 1
τ_2 [fs]	106 ± 9	71 ± 4

Tabelle 5.2: Gemessene Anregungsenergien, Anregungswahrscheinlichkeiten und Lebensdauern der angeregten Zustände von Gd-Dimeren auf Pt(111) bzw. Cu(111)

sorptionsplätzen abhängt. Unter der Annahme einer ferromagnetischen Kopplung der beiden Atome kann die niedrigere Anregungsenergie E_{sf} dem Energieunterschied zwischen den Grundzuständen $|J = 7, J_z = \pm 7\rangle$ und den entsprechenden kollinearen angeregten Zuständen $|7, \pm 6\rangle$ zugeordnet werden. Hierbei wird wieder von einer dominierenden uniaxialen Anisotropie ausgegangen, sodass alle weiteren Terme vernachlässigt wurden. Daraus kann, wie bei den Einzelatomen, die MAE eines Dimers bestimmt werden (vgl. Abschnitt 3.3). Die zugehörigen Konstanten sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Ähnlich wie im Falle der einzelnen Gd-Atome liegt die MAE auf Pt(111) höher als auf Cu(111). Dies kann durch die höhere Zustandsdichte des Platins um E_F erklärt werden. Bei Gd auf Cu(111) nimmt die MAE pro Atom im Vergleich zu den einzelnen Atomen durch die niedrigere Symmetrie ab. Allerdings nimmt bei Gd auf Pt(111) die MAE pro Atom unerwarteterweise leicht zu. Dies kann durch den Einfluss der lokalen Zustandsdichte nahe E_F oder durch die RKKY-Wechselwirkung benachbarter Gd-Atome erklärt werden. Bei $3d$ -Atomen nimmt die MAE pro Atom stark ab (vgl. Abschnitt 4.2). Das Ausbleiben dieses Abfalls kann durch den geringen Einfluss der Symmetrierniedrigung auf die abgeschirmten $4f$ -Elektronen erklärt werden.

Bis jetzt wurde bei den Dimeren nur die uniaxiale Anisotropie betrachtet, da nur diese Konstante (D bzw. K) bestimmt werden konnte. In der Ebene dominiert die zweizählige Symmetrie (vgl. Abschnitt 5.3.1) und somit ergibt sich E_2 als der führende Term der Anisotropie in der Ebene ($n = 2$ in (3.11)). Die daraus entstehenden gemischten J_z -Zustände (dargestellt

	Cu(111)	Pt(111)
J	7	7
E_{sf} [meV]	$4,2 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,2$
MAE [meV/Atom]	$7,9 \pm 0,4$	$12,3 \pm 0,4$
$ D $ [meV]	$0,32 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,02$
E_{sf2} [meV]	$17,9 \pm 0,1$	$40,0 \pm 0,2$
J_{ex} [meV]	$1,96 \pm 0,02$	$4,79 \pm 0,02$

Tabelle 5.3: Gemessene Anregungsenergien und berechnetes J von Gd-Dimeren auf Pt(111) bzw. Cu(111) mit den resultierenden D - und MAE-Werten pro Atom, sowie die experimentell bestimmte Austauschwechselwirkung J_{ex}

in gleichen Farben in Abbildung 5.5) ermöglichen mehrere Übergänge innerhalb des niedrigsten Multipletts. Bei Gd auf Cu(111) können jedoch keine weitere Maxima unterhalb der MAE beobachtet werden, woraus eine niedrige Anregungswahrscheinlichkeit in diese Zustände resultiert. Bei der genauen Betrachtung des Gd-Spektrums auf Pt(111) können zwei breite niedrige Extrema bei ca. ± 18 meV erkannt werden (rote Pfeile in Abbildung 5.4 b)). Diese Energie liegt zwischen den beiden Anregungsenergien in die Zustände $\psi_{\pm 4}$ und $\psi_{\pm 5}$, deren Energien anhand des bestimmten $|D|$ berechnet wurden (siehe Abbildung 5.5). Offensichtlich sind weitere Stevensoperatoren zur Beschreibung, insbesondere der höheren Zustände nötig. Durch die kurze Lebensdauer des Zustands und der geringen Anregungswahrscheinlichkeit erweist sich eine quantitative Analyse als schwierig.

Auf beiden Substraten existiert lediglich eine schwache Kopplung der J_z -Zustände (vgl. Abschnitt 3.2.2), sodass das Mischen der beiden Grundzustände miteinander unterdrückt ist.

Austauschwechselwirkung

Die zweite gemessene Anregungsenergie² liegt bei beiden Substraten deutlich höher als die gesamte MAE der jeweiligen Dimere und muss somit mit der Anregung in ein höheres Multiplett erklärt werden. Die MAE

²Hier wird die Anregung von Gd-Dimere auf Pt(111) bei 18 meV nicht mitgezählt.

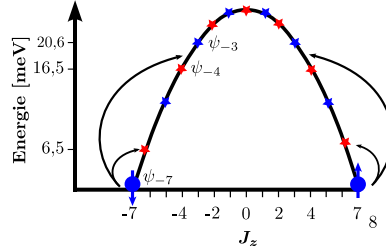


Abbildung 5.5: Berechnete Energien der Zustände eines Gd-Dimers auf Pt(111) mit $|D|=0,5$ meV und gemessener Anregungsenergien

pro Atom und die Anregungswahrscheinlichkeiten der Dimere liegen in der gleichen Größenordnung wie bei einzelnen Atomen. Daher kann von einer inelastischen Spin-Flip-Anregung als Ursache für das d^2I/dU^2 -Signal ausgegangen werden. Für beide Substrate ergeben sich die gleichen Übergangswahrscheinlichkeiten in den höher- und niederenergetischen Zustand (p_1 und p_2). Dies stimmt mit den berechneten Wahrscheinlichkeiten der Spin-Flip-Anregungen eines Dimers überein (vgl. Abschnitt 3.3).

Die höhere Anregungsenergie E_{sf2} entspricht der Anregung aus den Grundzuständen $|J = 7, J_z = \pm 7\rangle$ in die entsprechenden nicht-kollinearen angeregten Zustände $|6, \pm 6\rangle$. Da bei diesem Übergang die Austauschwechselwirkung überwunden wird, kann nach (3.23) die Austauschkonstante J_{ex} bestimmt werden (siehe Tabelle 5.3). J_{ex} eines Gd-Dimers auf Pt(111) ist mehr als zweimal größer als die auf Cu(111), was anhand des großen Unterschieds der Anregungsenergien ersichtlich wird. Da die beiden Gd-Atome im Dimer lediglich durch die RKKY-Wechselwirkung miteinander koppeln sollten, hängt die Stärke der Kopplung von der Zustandsdichte des Substrats um E_F ab. Daher resultiert wegen der höheren Zustandsdichte auf Pt(111) bei E_F ein größeres J_{ex} .

Im Vorfeld kann auch eine antiferromagnetische Kopplung der Gd-Dimere möglich sein. Ähnlich wie bei Co-Dimeren in Abschnitt 4.2.2 kann ebendiese Kopplung angenommen und durch die möglichen Übergänge J_{ex} und D bestimmt werden. In diesem Fall wäre die MAE für Gd auf Pt(111) und Cu(111) mindestens zweimal größer als die MAE eines einzelnen Atoms, was unwahrscheinlich ist, da die MAE pro Atom mit der Clustergröße üblicherweise abnimmt [7, 9]. Daher kann eine antiferromagnetische Kopplung experimentell ausgeschlossen werden.

Des Weiteren können die Ergebnisse der Messung der Austauschwech-

selwirkung mit *ab-initio*-Rechnungen verglichen werden. Die Rechnung zu Gd-Dimere auf Pt(111) und Cu(111) ergab auf gleichen Adsorptionsplätzen (vgl. Abschnitt 5.3.1) eine ferromagnetische Kopplung in Übereinstimmung mit dem Experiment. Zur Bestimmung von J_{ex} wurde der Energieunterschied zwischen der parallelen und der antiparallelen Ausrichtung der magnetischen Momente der Atome berechnet. Dieser Energieunterschied entspricht $\Delta E = 2J_{\text{ex}}j^2$ (vgl. Abschnitt 3.3) und berechnet sich für Gd-Dimere auf Pt(111) zu 35 meV und auf Cu(111) zu 24 meV [78]. Die daraus resultierenden theoretischen Werte für J_{ex} (0,98 meV auf Cu(111) und 1,43 meV auf Pt(111)) sind in der gleichen Größenordnung wie die Messungen und entsprechen der Tendenz der experimentellen Werte.

Lebensdauern der angeregten Zustände

Die Breite der Peaks, und somit die Lebensdauer der angeregten Zustände hängt nur unwesentlich von der Energie ab. Auf Cu(111) ergeben sich die Lebensdauern für die kollineare Anregung zu $\tau_1 = (122 \pm 33)$ fs und für die nicht-kollineare Anregung zu $\tau_2 = (106 \pm 9)$ fs. Auf Pt(111) ergeben sich die Lebensdauern durch die höhere Zustandsdichte des Substrats um E_F , wie erwartet, kürzer zu $\tau_1 = (90 \pm 10)$ fs und $\tau_2 = (71 \pm 4)$ fs. Die Lebensdauer der höheren Anregung wurde in beiden Fällen kürzer bestimmt. Aus dem nicht-kollinearen Zustand sind mehrere Abregungskanäle möglich, was mit der zusätzlich höheren Energie eine kürzere Lebensdauer erwarten lässt (vgl. Abschnitt 3.3). Quantitativ lässt sich das Verhältnis der Lebensdauern jedoch nicht mit dem bekannten Modell, auch nicht unter zusätzlichen Einbeziehung der Energie, erklären (vgl. Abschnitt 3.2.4).

5.4 Vergleich der verschiedenen Dimere

Um die Gd-Dimere auf Pt(111) und Cu(111) mit den Fe- und Co-Dimeren auf Pt(111) zu vergleichen, wurde das gemessene d^2I/dU^2 -Signal mit den Funktionen der experimentellen Verbreiterung entfaltet³ (vgl. Abschnitt 2.1.3) und diese in Abbildung 5.6 dargestellt. Da die Flächen unter den Extrema immer unabhängig von der Verbreiterung sind, werden die Extrema durch die Entfaltung höher als die Gemessenen. Bei einer großen intrinsischen Breite bzw. kurzen Lebensdauer erweist sich der Unterschied

³Die Entfaltung wurde mit der angepassten Gaußfunktion durchgeführt.

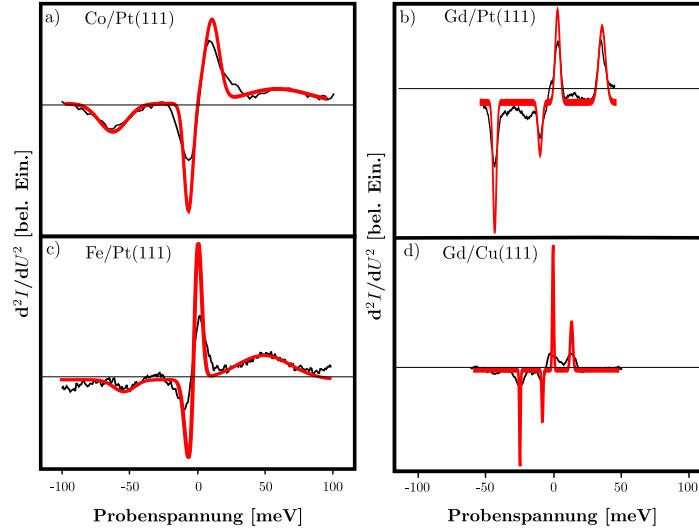


Abbildung 5.6: Korrigierte (schwarz) und entfalte (rot) d^2I/dU^2 -Spektren bei a) Co/Pt(111), b) Gd/Pt(111), c) Fe/Pt(111) und d) Gd/Cu(111)

zwischen dem entfaltetem und dem gemessenen Signal als gering, wie z. B. bei der nicht-kollinearen Anregung von Fe- und Co-Dimeren auf Pt(111). Besonders deutlich wird dies hingegen bei einer geringen intrinsischen Breite, wie bei Gd/Cu(111) (vgl. Abbildung 5.6 d)). Der kleine Unterschied der Flächen innerhalb eines Spektrums wird durch die schmalen entfaltenen Extrema in der Höhe verstärkt, sodass schon eine kleine Abweichung der Intensität eine signifikante Veränderung der Amplitude der entfaltenen Extrema zur Folge hat.

Aus den intrinsischen Breiten der Maxima in Abbildung 5.6 lässt sich direkt auf die Lebensdauer schließen, welche wegen der gleichen Energieskala direkt miteinander verglichen werden können. Dabei nehmen die Breiten der Extrema beider Anregungen von Co/Pt(111) über Fe/Pt(111) und Gd/Pt(111) bis hin zu Gd/Cu(111) ab, und somit steigen die Lebensdauern (siehe Abbildung 5.7 a), b)). Dies bedeutet, dass die Lebensdauern mit abnehmender Hybridisierung bzw. abnehmender Zustandsdichte bei E_F des Substrats zunehmen. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Modell der Elektron-Elektron-Streuung zur Relaxation (vgl. Abschnitt 3.2.4). Des Weiteren sind in allen Fällen die nicht-kollinearen Anregungen breiter als die kollinearen und haben folglich kürzere Lebensdauern. Dies stimmt quantitativ mit den Modellen von kürzeren Lebensdauern

bei höheren Energien überein (vgl. Abschnitt 3.2.4). Dabei erweist sich der Unterschied der Lebensdauern zwischen der kollinearen und der nicht-kollinearen Anregung bei den $3d$ -Elementen im Vergleich zu Gd als deutlich größer (vgl. Abbildung 5.7 a), b)).

In Abbildung 5.7 c) wurden weiterhin die MAE der untersuchten Dimere zusammengefasst. Die MAE der Gd-Dimere wurden höher als die der $3d$ -Dimere jedoch niedriger als die eines einzelnen Co-Atoms bestimmt. Bei den $3d$ -Metallen werden das Bahn- und das Spinmoment durch die Bildung eines Dimers unterdrückt. Im Gegensatz dazu bleibt bei den Gd-Atomen das magnetische Moment pro Atom konstant. Sowohl bei $3d$ -Metallen als auch bei Gd lässt sich durch die stärkere Wechselwirkung mit dem Substrat eine höhere MAE erkennen. Bei Gd erhöht sich die Zustandsdichte nahe E_F von Cu(111) auf Pt(111) und bei den $3d$ -Dimeren die Hybridisierung von Fe zu Co auf Pt(111) und damit erhöht sich auch die MAE.

Die Austauschwechselwirkung der Gd-Dimere ist wesentlich kleiner als die der $3d$ -Elemente, was schon aufgrund der niedrigen Curie-Temperatur von Gd ($T_c = 292$ K) (vgl. (4.5)) zu erwarten war (siehe Abbildung 5.7 d). Dies kann durch die indirekte Wechselwirkung bei Gd im Vergleich zur direkten Wechselwirkung bei den $3d$ -Metallen erklärt werden. Gd hat im Vergleich mit anderen Seltenen Erden, wie z. B. Holmium ($T_c = 20$ K), eine sehr hohe Curie-Temperatur, da eine starke Wechselwirkung zwischen den $4f$ -Elektronen und dem $5d$ -Elektron besteht [84].

Zusammenfassend lässt sich zu diesem Vergleich sagen, dass das relativistische Modell die magnetischen Eigenschaften bei verschiedenen magnetischen Elementen und Substraten gut beschreibt. Sowohl die Lebensdauern als auch die MAE und die Austauschwechselwirkung ändern sich wie qualitativ erwartet. Somit können die magnetischen Eigenschaften eines Dimers in Abhängigkeit von der Elektronenkonfiguration und dem Substrat mit dem Modell durch die durchgeführten Experimente bestätigt werden. Leider lassen sich anhand der einfachen Modelle keine quantitativen Voraussagen machen.

5.5 Schlussfolgerung

Mit ITS war es möglich Gd-Atome und -Dimere auf Pt(111) und Cu(111) auf ihre magnetischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Dabei konnten

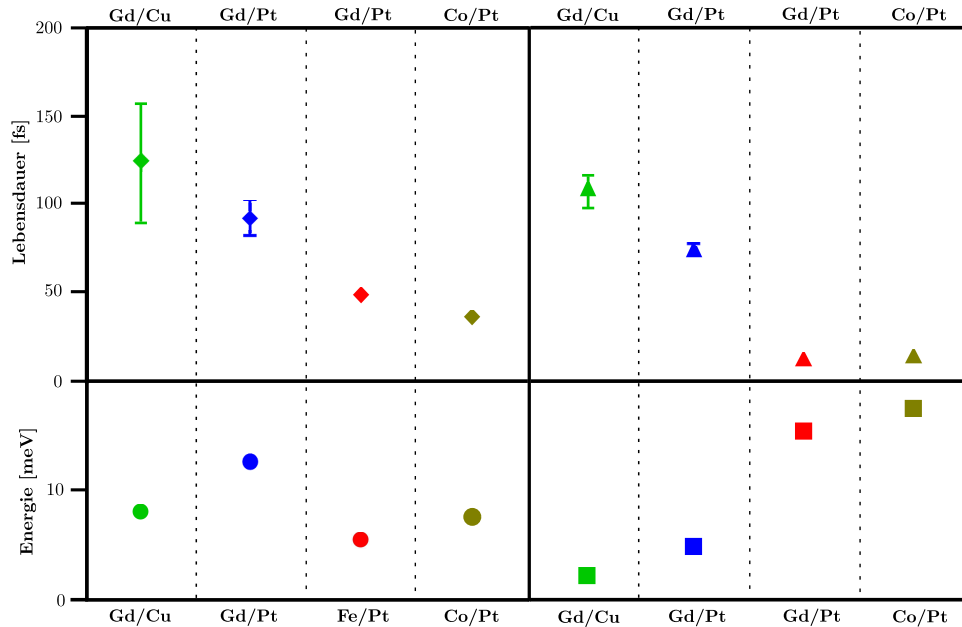


Abbildung 5.7: Darstellung der Lebensdauern der a) kollinearen Anregung und b) der nicht-kollinearen Anregung, der c) MAE und der d) Austauschkonstanten von allen untersuchten Dimeren

die MAE, die Lebensdauern der angeregten Zustände sowie die Anregungswahrscheinlichkeiten bestimmt werden. Bei den Dimeren konnten zusätzlich noch die Austauschkonstanten angegeben werden. Da Gd auf zwei verschiedenen Substraten untersucht wurde, konnte deren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften ermittelt werden. Dabei stellte sich heraus, dass die MAE und die Austauschkonstante mit der Zustandsdichte bei E_F ansteigen, die Lebensdauern der angeregten Zustände jedoch abnehmen.

Der Vergleich mit $3d$ -Elementen auf Pt(111) zeigt, dass sich die MAE von Gd nicht unbedingt höher, die Lebensdauern der angeregten Zustände jedoch als länger erweisen. Die Austauschwechselwirkung erweist sich durch die indirekte Kopplung der Gd-Dimere als wesentlich kleiner als diejenige der $3d$ -Elemente.

Das übergeordnete Ziel, nämlich das Finden eines stabilen magnetischen Moments auf einem einzelnen Atom, konnte aufgrund der Kopplung der Grundzustände durch Substratelektronen nicht erreicht werden. Die Hoff-

nung, ein stabiles magnetisches Moment auf einem Atom zu realisieren, wurde jedoch gestärkt, da sich die Lebensdauern der angeregten Zustände verlängerten. Einzelne Atome Seltener Erden auf einer Oberfläche erscheinen somit als vielversprechende Systeme zur Speicherung eines atomaren Bits auf einem einzelnen Atom.

6 Holmium auf Pt(111) und Cu₂N/Cu(100)

Wie bereits beschrieben, lässt sich Gd mithilfe von ITS-Experimenten untersuchen. Dies motiviert zum Experimentieren mit anderen Seltenen Erden. Da die MAE vom Gesamtdrehimpuls J des Atoms auf der Oberfläche abhängt, fiel die Wahl auf das Element mit dem größten Gesamtdrehimpuls: Holmium. Die Symmetrie auf einer (111)-Oberfläche verhindert ein Koppeln der Grundzustände (vgl. Abschnitt 3.2.3), sodass die Möglichkeit eines stabilen magnetischen Moments gegeben ist, falls der erste angeregte Zustand wegen der Verbreiterung des Zustands mit dem Grundzustand nicht überlappt.

Die ITS-Experimente wurden am 4K-RTM durchgeführt, wie auch die ersten Messungen der Adsorptionsplatzbestimmung. Danach wurde der Pt(111)-Kristall in das JT-RTM transferiert und alle weiteren Messungen bei ca. 1 K durchgeführt. Des Weiteren wurde der Einfluss des Kristallfelds auf die magnetischen Eigenschaften des Ho-Atoms untersucht, indem ITS-Experimente auf Cu₂N/Cu(100) durchgeführt wurden.

6.1 Holmium

Das freie Ho-Atom hat die Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^{11}6s^2$. In einer metallischen Verbindung werden die beiden s -Elektronen und ein f -Elektron in das Leitungsband abgegeben, sodass sich nach den Hund'schen Regeln ein Bahndrehimpuls von $L = 6$ und ein Spin von $S = 2$ ergibt. Der Gesamtdrehimpuls von $J = L + S = 8$ konnte experimentell durch die Messung des magnetischen Moments von $10,35 \mu_B$ ($gJ = 10$) bestätigt werden [94]. Die Quantenzahl J des Ho im Festkörper kann, wie auch bei Gd, als Gesamtdrehimpuls für das Atom auf der Oberfläche verwendet werden (vgl. Abschnitt 5.1).

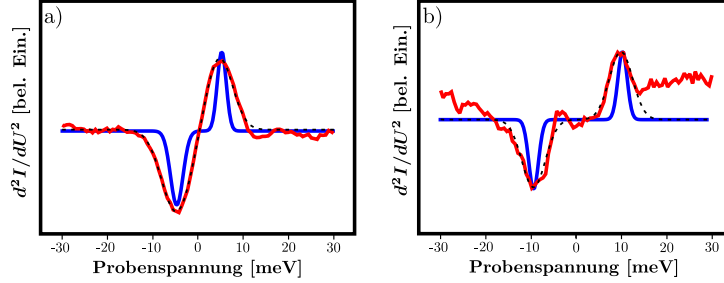


Abbildung 6.1: Zwei korrigierte d^2I/dU^2 -Spektren mit Anpassung der Gaußfunktionen (gestrichelte Line), entfaltetem Spektrum (blaue Linie) auf verschiedenen Ho-Atomen mit a) niedriger Anregungsenergie ($E_{sf} = 5,9$ meV) und b) hoher Anregungsenergie ($E_{sf} = 9,6$ meV) ($U = 50$ mV, $T = 2,5$ K, a) $V_{mod} = 2,5$ mV, $S = 1$ mV, $T = 2,5$ K, $U = 100$ mV, $I = 14$ nA) b: $V_{mod} = 2$ mV, $S = 3$ mV, $I = 28$ nA).

6.2 Ho-Atome auf Pt(111)

Anders als bei Gd-Atomen konnten zwei unterschiedliche Anregungsenergien auf verschiedenen Atomen in ITS-Messungen beobachtet werden. Diese können mit verschiedenen Adsorptionsplätzen auf Pt(111) erklärt werden. Anschließend wurden Pump-Experimente zur Untersuchung der magnetischen Grundzustände durchgeführt.

6.2.1 ITS-Experimente

Abbildung 6.1 stellt die korrigierten d^2I/dU^2 -Spektren von einzelnen Ho-Atomen auf Pt(111) dar. Die beiden Messungen wurden auf zwei verschiedenen Atomen aufgenommen. Wie zuvor wurden aus der Anregungsenergie, den Flächen unter den Maxima sowie den Halbwertsbreiten der angepassten Gaußkurven (gestrichelte Linie in Abbildung 6.1) die MAE, die Anregungswahrscheinlichkeiten p und die Lebensdauern τ bestimmt (vgl. Abschnitte 2.1.3 und 3.2.4). Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Dabei lassen sich zwei verschiedene Anregungsenergien $E_1 = 5,9$ meV und $E_2 = 9,6$ meV beobachten. Zunächst muss der Ursprung dieser Anregung geklärt werden, da abermals mehrere Möglichkeiten zum Erzeugen dieses d^2I/dU^2 -Signals in Frage kommen.

Bei der Anregung mit der höheren Energie kann das d^2I/dU^2 -Signal nicht von einem Kondoeffekt verursacht werden, da sich die beiden Extrema

bei der Fermienergie nicht überschneiden (siehe Abbildung 6.1 b)). Die Anregung mit der niedrigeren Energie hat eine sehr ähnliche Anregungswahrscheinlichkeit p (siehe Tabelle 6.1 und vgl. Abschnitt 2.1.3), sodass man bei beiden Anregungen vom gleichen Ursprung ausgehen kann. Zusätzlich wird ein Kondoeffekt nicht erwartet, da der Übergang zwischen den Grundzuständen mithilfe eines Substratelektrons verboten ist (vgl. Abschnitt 3.2.3 und Anhang A.2). Durch weitere Messungen (Abschnitt 6.2.3) wurde zudem bestätigt, dass es sich um eine Spin-Flip-Anregung handeln muss.

Da es sich um eine magnetische Anregung handelt, welche mit der MAE zusammenhängt, kann die Konstante der uniaxialen Anisotropie des minimalen Hamiltonoperators ($D\hat{J}_z^2$) bestimmt werden. Leider lassen sich keine weiteren Konstanten bestimmen, da sich lediglich eine Anregung in den d^2I/dU^2 -Spektren (siehe Abbildung 6.1) erkennen lässt.

Es zeigt sich, dass Ho-Atome ($J = 8$) im Vergleich zu den anderen untersuchten Atomen (Gd, Fe und Co) auf Pt(111) eine sehr große MAE besitzt (vgl. Tabelle 6.1, Abschnitt 5.2.1 und [9]). Die Lebensdauern τ der angeregten Zustände unterscheiden sich für die beiden Anregungsenergien, wobei der angeregte Zustand mit der höheren Energie die längere Lebensdauer besitzt (vgl. Tabelle 6.1). Dabei haben die Lebensdauern ähnliche Werte wie bei Gd auf Pt(111), sodass auch das Verhältnis von τ zur mittleren Zeit zwischen zwei Anregungen T_{an} um mehrere Größenordnungen verschieden ist. Das Ho-Atom wird somit immer aus dem Grundzustand angeregt.

Auch bei Ho-Atomen gibt es durch die 3-zählige Symmetrie zwei Abregungskanäle in beide Grundzustände (vgl. Anhang A.1). Die kurzen Lebensdauern der angeregten Zustände zeigen, dass bei Ho-Atomen auf Pt(111) ein effektiver Relaxationsprozess mit den Substratelektronen existiert. Die Anregungswahrscheinlichkeiten p liegen bei beiden Anregungen bei ca. 5% und betragen ungefähr 60% des Werts bei Gd-Atomen auf Pt(111) (vgl. Abschnitt 2.1.3). Dies kann durch den unterschiedlichen Anteil des Spins in den Wellenfunktionen ($S_{\text{Gd}} = 7/2$, $S_{\text{Ho}} = 2$) erklärt werden, da die Streuung mit dem Elektron lediglich auf den Spinanteil der Wellenfunktion wirkt (vgl. Abschnitt 3.2.4).

Bei der Anregung mit der niedrigeren Energie (Abbildung 6.1 a)) überlappen sich die beiden Extrema. Die Breite wird durch die intrinsische Breite und die Verbreiterung der Messung bestimmt. Zur Darstellung der intrinsischen Breite, die mit der Lebensdauer des angeregten Zustands zusammenhängt (vgl. Abschnitt 2.1.3), wurde das angepasste Spektrum

E_{sf} [meV]	J	MAE [meV]	$ D $ [meV]	τ [fs]	p [%]
$5,9 \pm 0,1$	8	$25,2 \pm 0,1$	$0,393 \pm 0,006$	86 ± 5	$4,8 \pm 0,2$
$9,6 \pm 0,1$	8	$40,0 \pm 0,4$	$0,640 \pm 0,06$	96 ± 6	$5,1 \pm 0,2$

Tabelle 6.1: Überblick über die aus ITS-Messungen ermittelten Größen MAE, D , τ und p für die verschiedenen Anregungsenergien und $J = 8$.

entfaltet (siehe blaue Linie in Abbildung 6.1 a)). Die entfalteten Extrema überschneiden sich nicht und erfüllen somit die Voraussetzung für ein stabiles magnetisches Moment. Bei der höheren Anregungsenergie kann dies sogar schon in den Messdaten beobachtet werden (siehe Abbildung 6.1 b)), sodass auch hier ein stabiles magnetisches Moment erwartet wird.

6.2.2 Adsorptionsplätze

Im Folgenden wird zunächst gezeigt, dass sich die Zustandsdichte der Ho-Atome auf den verschiedenen Adsorptionsplätzen ändert. Zudem kann der fcc-Platz als der stabilere bestimmt werden, auf dem die Ho-Atome mit der größeren inelastischen Anregung liegen.

Zur Untersuchung einer Abhängigkeit der Adsorptionsplätze wurden Topographiebilder der Ho-Atome und des Substrats mit atomarer Auflösung aufgenommen. Zur Bestimmung der Zustandsdichten der Ho-Atome wurden dI/dU -Spektren sowie örtlich aufgelöste dI/dU -Karten gemessen und zudem die Technik der atomaren Manipulation verwendet (siehe Abbildung 6.2). Die Atome in Abbildung 6.2 b) zeigen bei einer Tunnelspannung von 1 V (erkennbar mithilfe des Höhenprofils in Abbildung 6.2 c)) kleine Höhenunterschiede der Atome (I) und (III). Da die Topographie alleine jedoch nicht sehr aussagekräftig ist, wurden zusätzlich zur Bestimmung der elektronischen Struktur dI/dU -Spektren auf den drei Ho-Atomen aufgenommen. Die dI/dU -Spektren der Atome (II) und (III) (grün in Abbildung 6.2 a)) zeigen im Gegensatz zu dem von Atom (I) (rot) eine andere Zustandsdichte. Der größte Unterschied der beiden Zustandsdichten zeigt sich oberhalb von 0,6 V. Deshalb wurde zur Charakterisierung der Atome das dI/dU -Signal orts aufgelöst bei 1 V zusätzlich zur Topographie gemessen und in Abbildung 6.2 e) dargestellt. In der dI/dU -Karte lässt sich erkennen, dass die Atome (I) und (II) ein höheres dI/dU -Signal analog zu den dI/dU -Spektren bei 1 V zeigen. Atom (I) zeigt im Vergleich dazu ein

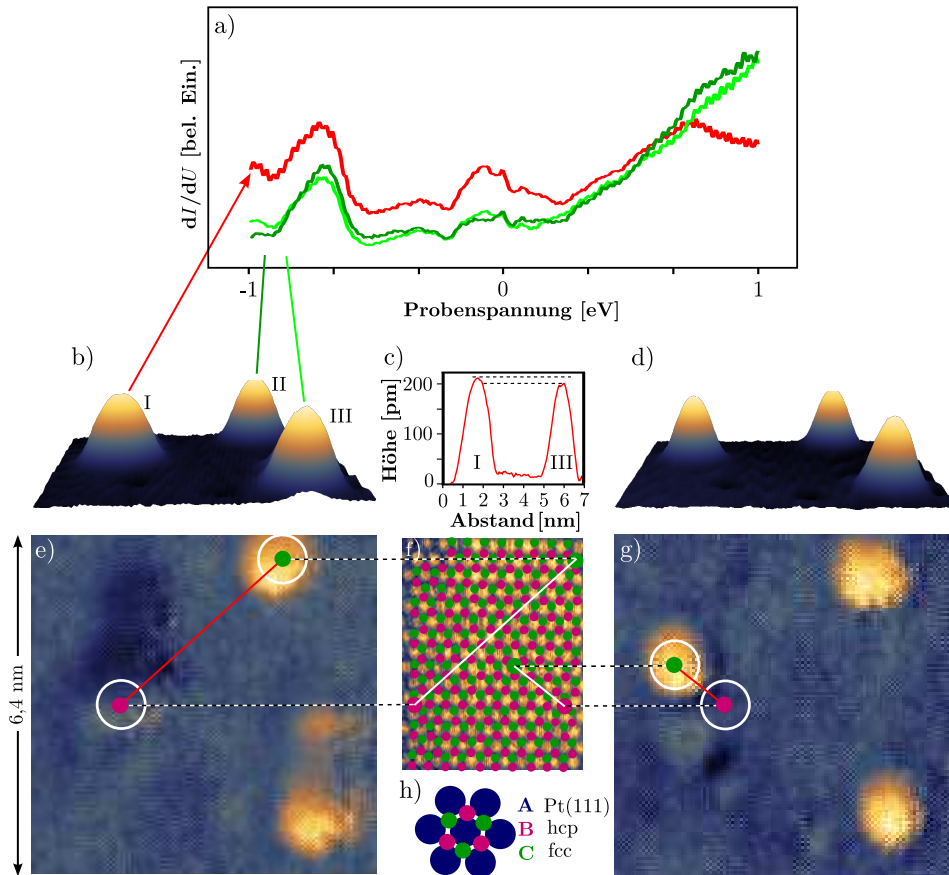


Abbildung 6.2: a) dI/dU -Spektren von Ho-Atomen auf verschiedenen Adsorptionsplätzen mit b) Topographie ($U = 1$ V) und c) zugehörigem Höhenprofil sowie e) dI/dU -Karte bei 1 V mit eingezeichnetem Abstandsvektor; d) Topographie und g) dI/dU -Karte bei 1 V nach der Verschiebung eines Atoms auf einen anderen Gitterplatz und Verschiebungsvektor; f) atomare Auflösung der Pt(111)-Oberfläche mit eingezeichneten Adsorptionsplätzen und Verschiebungsvektoren; h) Modell der beiden Adsorptionsplätze auf einer (111)-Oberfläche.

deutlich niedrigeres Signal, welches sich nur wenig vom Pt unterscheidet. Abbildung 6.2 e) beinhaltet zusätzlich die Positionen (weiße Kreise) der Atome, die aus dem höchsten Punkt der Topographie bestimmt wurden. Da die Vermutung unterschiedlicher Adsorptionsplätze nahe liegt, wurde der Verbindungsvektor der beiden Atome in Abbildung 6.2 e) eingezeichnet (rote Linie) und auf ein atomar aufgelöstes Bild des Substrats in Abbil-

dung 6.2 f) übertragen. Dies ist möglich, da alle Experimente auf einem Einkristall durchgeführt wurden. Die beiden möglichen Adsorptionsplätze (vgl. Abbildung 6.2 h)) sind mit farbigen Punkten auf die atomar aufgelöste Topographie gezeichnet worden. Dabei lässt sich der grüne Platz erst durch weiterführende Messungen eindeutig dem fcc-Adsorptionsplatz zuordnen. Der Verbindungsvektor der beiden Atome aus Abbildung 6.2 e) zeigt von einem hcp-Adsorptionsplatz (rot) zu einem fcc-Adsorptionsplatz (grün) (Abbildung 6.2 f)) und beweist, dass die beiden Atome mit unterschiedlichen Zustandsdichten auf verschiedenen Adsorptionsplätzen sitzen.

Mithilfe der atomaren Manipulation wurde nun das hcp-Atom (I) verschoben und eine neue Topographie sowie eine dI/dU -Karte (Abbildung 6.2 d) und g)) aufgenommen. In der Topographie, wie auch auf der dI/dU -Karte, zeigen nun alle Atome das gleiche Signal. Zusätzlich wurden die Positionen des Atoms vor und nach der Verschiebung eingetragen. Der Vektor, entlang dessen das Ho-Atom bewegt wurde (rote Linie), wurde auch auf die atomare Auflösung übertragen. In Abbildung 6.2 f) verbindet die weiße Linie den hcp- mit dem fcc-Adsorptionsplatz und bestätigt ebendiese Veränderung durch die atomare Manipulation. Die Versuche, das Atom wieder zurück auf den hcp-Adsorptionsplatz zu manipulieren, waren nicht erfolgreich. Unabhängig vom Startplatz konnte das Atom lediglich auf fcc-Plätze verschoben werden. Dies kann durch einen energetisch günstigeren Adsorptionsplatz erklärt werden und wird durch die höhere Häufigkeit, ein Ho-Atom auf einem fcc-Platz zu finden, bestätigt.

Zur Charakterisierung der Adsorptionsplätze wurde eine Topographie auf Pt(111) mit atomarer Auflösung auf zwei verschiedenen Atomlagen über eine Stufenkante hinweg aufgenommen (siehe Abbildung 6.3 a)¹). Auf der unteren Atomlage wurden die beiden Adsorptionsplätze (farbige Punkte und Orientierung der Dreiecke in Abbildung 6.3 a)) eingezeichnet. Die atomare Struktur wurde mit dem eingezeichneten Gitter über die Stufenkante verlängert und die Adsorptionsplätze der unteren Stufe eingezeichnet. Auf dem grünen Adsorptionsplatz befinden sich die Pt-Atome der höheren Atomlage. Somit können die grünen Adsorptionsplätze in Abbildung 6.3 a) auf dem gesamten Kristall als fcc-Plätze identifiziert werden. Zur Bestimmung des Adsorptionsplatzes der Ho-Atome wurde eine Topographie des Atoms mit atomarer Auflösung des Substrats aufgenommen

¹Diese Messung wurde im JT-RTM aufgenommen. Daher wurde der Pt(111)-Kristall auf einen neuen Probenhalter montiert, weshalb sich die Orientierung der Oberfläche zu den vorigen Bildern unterscheidet.

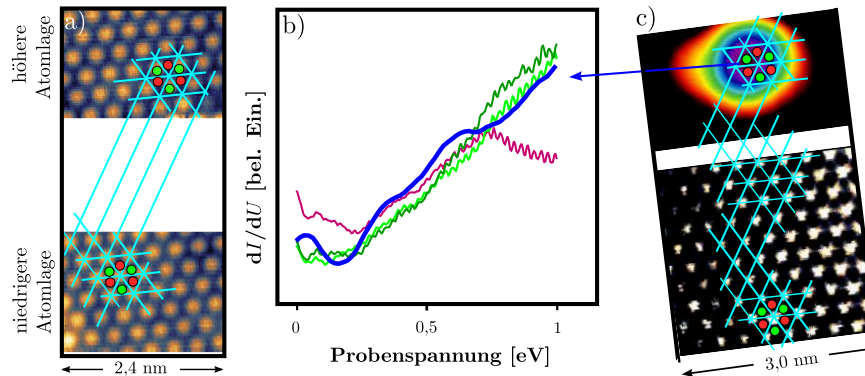


Abbildung 6.3: a) atomar aufgelöste Topographie über einer Stufenkante auf Pt(111); b) dI/dU -Spektrum eines fcc-Ho-Atoms auf Pt(111) c) mit atomarer Auflösung im gleichen Bild

(Abbildung 6.3 c)). Im Bereich des Atoms (schwarzer Hintergrund) wurde der Spitzen-Proben-Abstand vergrößert, um eine ungewollte Manipulation des Atoms zu vermeiden. Die Positionen der Adsorptionsplätze konnten durch Fortpflanzung des Gitters aus dem atomar aufgelösten Bereich auch am Ort des Ho-Atoms ermittelt werden. Das hier abgebildete Ho-Atom sitzt auf einem fcc-Adsorptionsplatz. Sein dI/dU -Spektrum (Abbildung 6.3 b) (blau)) zeigt, im Vergleich zu den vorherigen aufgenommenen Spektren (siehe Abbildung 6.2 a)), eine Zustandsdichte wie sie auf dem stabileren Adsorptionsplatz beobachtet wurde. Somit konnten auch die grün gekennzeichneten Plätze in Abbildung 6.2 den fcc-Plätzen zugeordnet werden². Die magnetisch höherenergetische Anregung wurde bedeutend öfter gemessen, weshalb diese dem Atom auf dem stabileren Platz zugeordnet werden kann. Der Adsorptionsplatz ändert die Zustandsdichte des Ho-Atoms und hat offensichtlich einen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften des Ho-Atoms auf der Oberfläche, obwohl beide Plätze eine identische Symmetrie besitzen. Die höhere Zustandsdichte bei niedrigen Spannungen (± 100 mV) (vgl. Abbildung 6.2 a)) erklärt auch die längere Lebensdauer der angeregten Zustände mit den höheren Anregungsenergien. Bereits veröffentlichte Ergebnisse von ITS-Experimenten konnten keinen Einfluss der Adsorptionsplätze auf die magnetischen Eigenschaften messen [9, 25, 8]. Lediglich bei spinpolarisierter Spektroskopie von Co-Atomen

²Auch bei Co-Atomen auf Cu(111) ist der fcc-Platz der stabilere [48, 95].

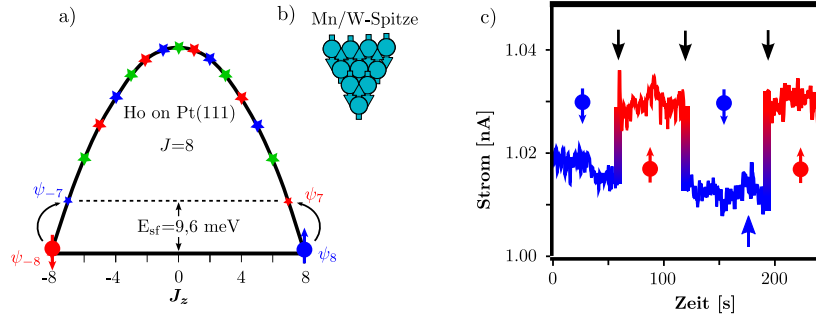


Abbildung 6.4: a) Modell der MAE mit den Kopplungen zwischen jedem dritten J_z -Zustand für ein Ho-Atom ($J = 8$) in einer C_{3v} -Symmetrie b) Modell einer Mn/W-Spitze c) reversible Änderung des Stroms (geglättet) durch Spannungspulse (Pfeile).

auf Pt(111) konnten Unterschiede der magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit von den Adsorptionsplätzen gemessen werden [11]. Allerdings konnte aufgrund des Einflusses der benachbarten Adatome keine quantitative Aussage aus den Magnetisierungskurven abgeleitet werden (vgl. Abschnitt 4.1.1).

6.2.3 Stabiles magnetisches Moment

Ein Ho-Atom auf einem fcc-Platz des Pt(111)-Kristalls erfüllt alle Voraussetzungen für ein stabiles magnetisches Moment. Denn zum einen besteht keine Überlappung der angeregten Zustände mit den Grundzuständen (vgl. Abschnitt 6.2.1) und zum anderen ist ein durch die Spin-Streuung vermittelter Übergang zwischen den Grundzuständen verboten (vgl. Abschnitt 3.2.3). Zur Untersuchung der Stabilität des magnetischen Moments und des Schaltprozesses zwischen den Grundzuständen sind Pump-Messungen durchgeführt worden. Dabei wurden lediglich die Ho-Atome untersucht, die spektroskopisch den fcc-Plätzen zugeordnet werden konnten ($E_{sf} = 9,6$ meV).

Magnetisches Schalten eines Ho-Atoms

Unter der Annahme eines stabilen magnetischen Moments unterscheidet sich der gemessene Strom der beiden Grundzustände, sofern die Magne-

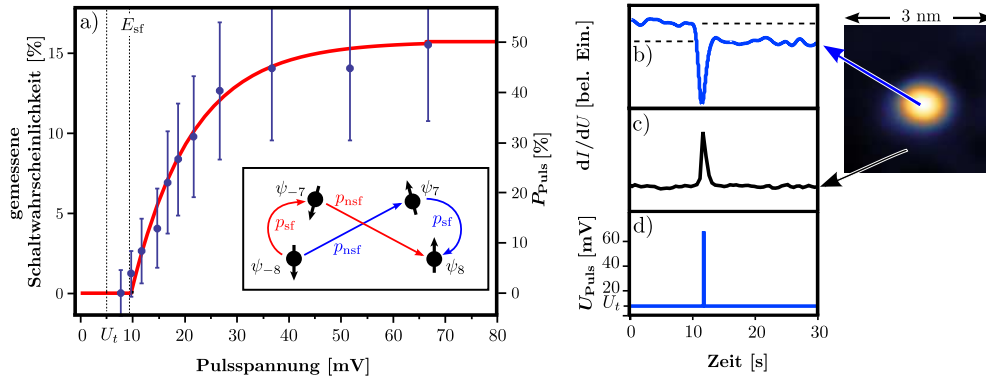


Abbildung 6.5: a) gemessene (Punkte) und berechnete (Linie, P_{Puls}) Schaltwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit des Spannungspulses; Einsatz: Zwei mögliche Schaltpfade von ψ_{-8} nach ψ_8 ; dI/dU -Messung bei einem Spannungspuls auf b) einem Ho-Atom und auf c) Pt(111)

tisierung der Mn/W-Spitze parallel oder antiparallel zur Magnetisierung des Atoms liegt (siehe Abbildung 6.4 und vgl. Abschnitt 2.1.4). Zur Messung dieses Unterschieds zwischen den beiden magnetischen Grundzuständen des Atoms wurde ein Pump-Experiment durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.1.5). Hierzu wurde bei einer Beobachtungsspannung von 5 mV, die kleiner als die Anregungsenergie E_{sf} von 9,6 meV ist, der Strom über die Zeit gemessen. Das Anlegen eines Spannungspulses (65 mV, 200 μ s) ändert den Strom (siehe Abbildung 6.4 c)) und schaltet somit die Magnetisierung des Atoms. Dabei kann der Strom reversibel zwischen zwei verschiedenen Zuständen hin und her geschaltet werden. Jedoch schaltet nicht jeder Puls die Magnetisierung des Atoms wie z. B. an der Stelle des blauen Pfeils in Abbildung 6.4 c). Beide Polaritäten des Pulses ermöglichen das Schalten der Magnetisierung. Zum Schalten wird also in erster Linie die Energie des tunnelnden Elektrons benötigt.

Schaltwahrscheinlichkeit

Zur Charakterisierung des Schaltmechanismus zwischen den beiden Grundzuständen wurde die Schaltwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Pulsspannung gemessen. Dabei wurde wegen des besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses die erste Ableitung (dI/dU) anstatt des Stroms gemessen. Da ein Spitzeneffekt, also ein Signal aufgrund der Veränderung der Spit-

ze, ausgeschlossen werden musste, wurde nach jeder Messung auf einem Atom (Abbildung 6.5 b)) ein Puls auf dem reinen Pt(111) durchgeführt (Abbildung 6.5 c)). So konnte aufgrund der Vielzahl der Versuche eine Spitzenänderung als sehr unwahrscheinlich angenommen werden.

Die Schaltwahrscheinlichkeiten des Ho-Atoms wurden in Abbildung 6.5 a) über verschiedene Pulsspannungen U_{Puls} bei gleichbleibender Dauer von $200 \mu\text{s}$ aufgetragen. Die Beobachtungsspannung wurde zu $U_t = 5 \text{ mV}$ unterhalb der Anregungsenergie gewählt. Bei einer Pulsspannung von $U_{\text{Puls}} = 6,7 \text{ mV}$ ergibt sich die Anregungswahrscheinlichkeit Null. Beginnend bei ca. $U = E_{\text{sf}}/e = 9,6 \text{ mV}$ steigt die Schaltwahrscheinlichkeit stark an, bis sie bei $U_{\text{Puls}} \approx 50 \text{ mV}$ aufgrund der Spinpolarisation der Spitze bei 15 % sättigt.

Zur Erklärung der experimentellen Messung der Schaltwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von U_{Puls} wird der folgende Teil des Hamiltonoperators einer C_{3v} -Symmetrie betrachtet (vgl. Anhang A.1):

$$\hat{H}_{C3v} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^3 \hat{O}_4^3. \quad (6.1)$$

Die ersten beiden Terme legen die Energie der Zustände fest, wobei der zuvor bestimmte Wert $B_2^0 = 3D$ durch die Konstante B_4^0 korrigiert wird. Der Term \hat{O}_4^3 erzeugt eine Mischung aller J_z -Zustände, die sich durch $\Delta J_z = \pm 3$ unterscheiden. Zur Verdeutlichung sind alle durch den zusätzlichen Stevensoperator miteinander mischenden Zustände in Abbildung 6.4 a) in der gleichen Farbe dargestellt. Diese Kopplung stellt sich als entscheidend für den Schaltprozess heraus und wird somit dem Operator $(\hat{J}_+^6 + \hat{J}_-^6)$ des minimalen Hamiltonoperators vorgezogen.

Zur Erklärung des Schaltprozesses werden lediglich die Grundzustände $\psi_{\pm 8}$ und die ersten angeregten Zustände $\psi_{\pm 7}$ betrachtet, da die Schaltwahrscheinlichkeit unter Einbeziehung des zweiten angeregten Zustands direkt auf den Wert der Saturierung ansteigt, was im Experiment nicht beobachtet wurde (siehe Abbildung 6.5 a)). Zum Schalten wird das Ho-Atom mit einem Elektron der Energie $E > E_{\text{sf}}$ aus dem Grundzustand $\psi_{\pm 8}$ in einen der beiden Zustände $\psi_{\pm 7}$ angeregt. Das Atom kann entweder mit einer Spin-Flip-Streuung ($\psi_{\pm 8} \rightarrow \psi_{\pm 7}$) oder einer Nicht-Spin-Flip-Streuung ($\psi_{\pm 8} \rightarrow \psi_{\mp 7}$) in beide angeregten Zustände übergehen. Ersteres wird durch die Operatoren \hat{J}_+ und \hat{J}_- vermittelt, letzteres durch den Operator \hat{J}_z . Hier sind Übergänge möglich, da die Eigenzustände keine reinen Zustände in J_z sind. Die Abregung kann analog aus einem der angeregten Zustände in einen der beiden Grundzustände zerfallen (siehe Einsatz Abbildung 6.5).

Daraus resultieren zwei Schaltpfade von dem einen ($\psi_{\pm 8}$) in den anderen Grundzustand ($\psi_{\mp 8}$), die insgesamt eine Schaltwahrscheinlichkeit von

$$P = 2p (p_{\text{nsf}} p_{\text{sf}}) \frac{eU_{\text{Puls}} - E_{\text{sf}}}{eU_{\text{Puls}}} \quad (6.2)$$

pro Elektron haben. Dabei ist p die aus dem ITS-Spektrum bestimmte Anregungswahrscheinlichkeit (vgl. Abschnitt 6.2.1). Der Quotient in (6.2) gibt den Anteil der Elektronen an, die über genügend Energie für eine Anregung verfügen unter der Annahme einer konstanten Zustandsdichte. Außerdem beschreiben p_{sf} und p_{nsf} jeweils die magnetische Übergangswahrscheinlichkeit des Spin-Flip-Prozesses bzw. des Nicht-Spin-Flip-Prozesses (siehe Einsatz Abbildung 6.5 a)), wodurch P vom Koeffizienten B_4^3 abhängt (vgl. Abschnitt 3.2.4). Dies wird ersichtlich, da für das Schalten immer eine Kombination von Nicht-Spin-Flip- und Spin-Flip-Prozessen auftreten muss und die Mischung der Zustände, also B_4^2 , bestimmt wird. Die Schaltwahrscheinlichkeit P pro Elektron ergibt sich aus den Messwerten als sehr klein (ca. 10^{-8}) und die Anzahl der Elektronen n pro Puls als sehr groß (ca. 10^6). Zudem können alle Schaltprozesse als gleichwahrscheinlich und unabhängig voneinander angenommen werden. Daher wird die Wahrscheinlichkeit von k Schaltprozessen durch die Poissonverteilung

$$P_{\text{Po}}(k) = \frac{(nP)^k}{k!} e^{-nP} \quad (6.3)$$

beschrieben. Dabei entscheidet eine ungerade Anzahl von Schaltprozessen während eines Pulses, ob sich das Atom am Ende des Pulses im anderen Grundzustand befindet. Die Schaltwahrscheinlichkeit pro Puls ergibt sich somit zu

$$P_{\text{Puls}} = 1/2(1 - e^{-2nP}). \quad (6.4)$$

Bei einer sehr großen Anzahl von n saturiert P_{Puls} bei $1/2$ für eine unpolarierte Tunnelspitze.

Zur Anpassung von (6.4) wurden die gemessenen Wahrscheinlichkeiten auf ein Maximum von $1/2$ skaliert, da die Spinpolarisation der Spitze nicht betrachtet wurde. Eine gute Anpassung konnte mit den Koeffizienten der Stevensoperatoren von $B_2^0 = -2,5 \text{ meV}$, $B_4^0 = 3,7 \mu\text{eV}$ und $B_4^3 = 58 \mu\text{eV}$ erreicht werden (siehe Abbildung 6.5 a)). Dabei ergibt sich die erste Anregungsenergie in Übereinstimmung mit den ITS-Messungen eines fcc-Atoms

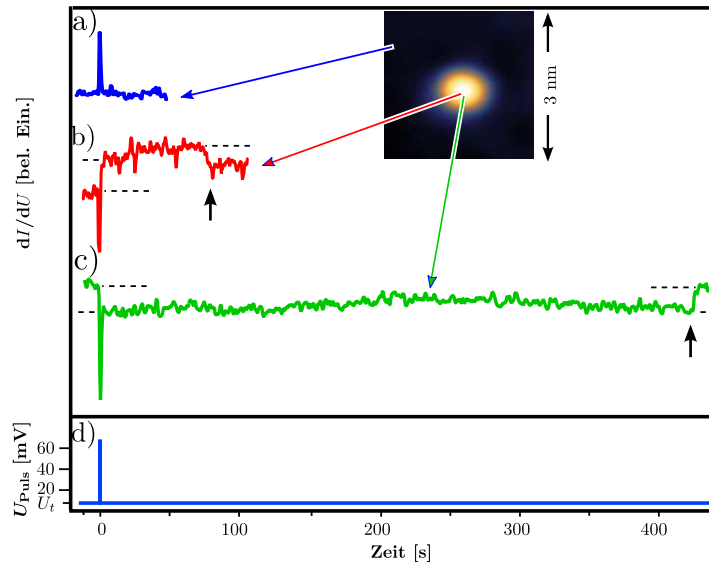


Abbildung 6.6: dI/dU -Signal auf a) Pt(111), b), c) auf einen Ho-Atom und d) Spannung aufgetragen über der Zeit zur Lebensdauerermessung des magnetischen Grundzustands mit einem Pump-Experiment

zu 9,6 meV . Die Koeffizienten stellen lediglich eine Abschätzung dar, so dass keine sinnvollen Fehler angegeben werden können.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Schaltwahrscheinlichkeit und somit der Schaltmechanismus zwischen den beiden magnetischen Grundzuständen erklärt werden konnte und daraus Informationen über den Stevensoperator \hat{O}_4^3 gewonnen wurde.

Lebensdauern der magnetischen Grundzustände

Bisher wurde eine unendliche Lebensdauer der Grundzustände angenommen (vgl. Abschnitt 3.2.3). In der Realität schaltet das Atom zu einem beliebigen Zeitpunkt nach dem Puls spontan zurück (siehe schwarze Pfeile in Abbildung 6.6 b) und c)). Für das in Abschnitt 6.2.3 erklärte Schalten (mit einem energiereichen Elektron) über den ersten angeregten Zustand steht den Substratelektronen nicht ausreichend Energie zur Verfügung. Eine einfache Rechnung der thermischen Besetzung der Elektronen für die erste Anregungsenergie liefert hier bei $T = 1$ K eine Lebensdauer von 10^{34} s. Daher kann auch dieser Prozess für das Zurückschalten ausgeschlos-

sen werden. Der direkte Übergang der beiden Grundzustände ineinander mithilfe eines Substratelektrons ist verboten (vgl. Abschnitt 3.2.3). Dies kann rigoros aus der Symmetrie der Probe sowie aus der Zeitumkehrinvarianz der beiden Grundzustände gezeigt werden (vgl. Anhang A.2). Gleiches gilt auch für einen Übergang mittels Hyperfein-Wechselwirkung. Liegt allerdings ein zusätzliches Magnetfeld an, wird die Zeitumkehrinvarianz gebrochen und Übergänge unter Beteiligung der Substratelektronen werden möglich. Das Erdmagnetfeld und das Magnetfeld der Ionengetterpumpen könnten somit für das spontane Schalten des Ho-Atoms verantwortlich sein. Auch der magnetische Austausch des Atoms mit der Spitze und die RKKY-Wechselwirkung mit anderen Ho-Atomen könnten bezüglich der Lebensdauer der magnetischen Grundzustände eines Ho-Atoms eine Rolle spielen. Daher ergeben sich die magnetischen Grundzustände $\psi_{\pm 8}$ zwar als langlebig aber dennoch instabil.

Dabei stellt sich die Frage nach der Lebensdauer τ_G des magnetischen Grundzustands für ein Ho-Atom auf Pt(111). Zu deren Bestimmung wurde das Atom während der dI/dU -Messung mit einem Puls geschaltet, wonach abgewartet wurde, zu welchem Zeitpunkt das Atom spontan zurückschaltet (siehe Abbildung 6.6 b) und c)). Um einen Effekt der Spitze auszuschließen, wurde wie in Abschnitt 6.2.3 vor und nach jeder Messung auf dem Atom eine Kontrollmessung auf reinem Pt(111) durchgeführt (siehe Abbildung 6.6 a)). Die Messspannung wurde mit $U_t = 5$ mV niedriger als die Anregungsenergie des Ho-Atoms (vgl. Abschnitt 6.2.1) gewählt.

Dabei wurde für jedes Atom mehrmals gemessen, wieviel Zeit zwischen Puls und Zurückschalten verging. Bei diesem statistischen Schaltprozess können die Poissonschen Annahmen verwendet werden, d. h. die Schaltvorgänge ereignen sich selten, unabhängig voneinander, sowie mit zeitlich konstanter Schaltrate $1/\tau_G$, was zu einer Exponentialverteilung der gemessenen Schaltzeiten führt. Der Erwartungswert dieser Verteilung ergibt die mittlere Lebensdauer τ_G . Zur Analyse wurde die Anzahl $N(t)$ der zum Zeitpunkt t noch nicht zurückgeschalteten Atome aufgetragen (siehe Abbildung 6.7). Dabei sind am Ende des Pulses ($t = 0$) alle Atome im nicht zurückgeschalteten Zustand $N(0)$ (= Anzahl der Messungen) und zum Zeitpunkt $t \rightarrow \infty$ müssen alle Atome zurückgeschaltet sein ($N(\infty) = 0$). Abbildung 6.7 zeigt nur die Messwerte, die bis $t = 800$ s zurückgeschaltet wurden, sodass die Messdaten und die Anpassung in der Abbildung nicht auf Null abfallen. Es wurden also 15 Einzelmessungen durchgeführt, bei denen das Atom nach 800 s noch nicht zurückschaltete. Zur Bestimmung der middle-

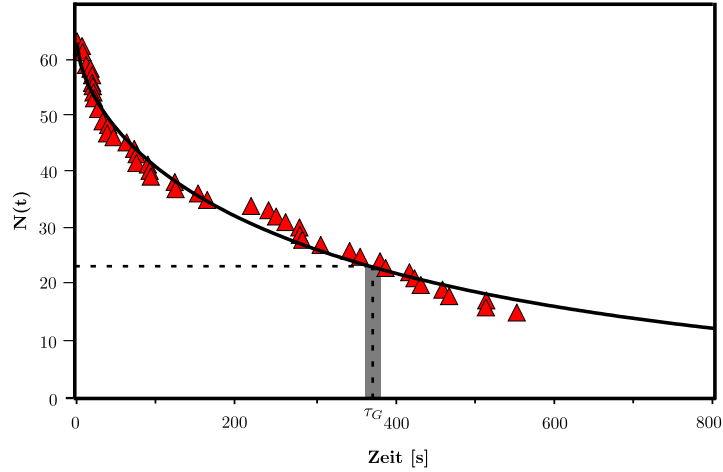


Abbildung 6.7: Anzahl $N(t)$ der nicht zurückgeschalteten Atome über die Zeit mit exponentieller Anpassung von fünf verschiedenen Ho-Atome

ren Lebensdauer τ_G wurde eine Exponentialfunktion $N(0) \exp(-t/\tau_G)$ an $N(t)$ angepasst (siehe Abbildung 6.7) und τ_G von fünf Ho-Atomen zu

$$\tau_G = (373 \pm 10) \text{ s.} \quad (6.5)$$

bestimmt. Das System eines Ho-Atoms auf Pt(111) kommt somit dem Ziel der Speicherung eines atomaren Bits auf einem einzelnen Atom schon sehr nahe.

Im Vergleich zu den Messungen des FeCu-Dimers auf Cu₂N/Cu(100) ergibt sich die Lebensdauer als um neun Größenordnungen länger [10], obwohl kein Magnetfeld angelegt wurde. Das System des FeCu-Dimers hat eine zweizählige Symmetrie, sodass eine direkte Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Grundzuständen existiert. Dies wird durch das Anlegen eines Magnetfelds unterdrückt. Daraus resultiert, dass lediglich die Lebensdauer des höheren Zustands gemessen wurde. Bei den Ho-Atomen konnte aus beiden Grundzuständen geschaltet werden, da sich das dI/dU -Signal durch den Puls bei demselben Atom verkleinern oder vergrößern kann (siehe Abbildung 6.6 b) und c)). Ob sich die Lebensdauern der beiden Grundzustände unterscheiden, wurde jedoch noch nicht untersucht. Die Messung des Ho-Atoms in Abbildung 6.8 e) wurde mit einer neu präparierten Mn/W-Spitze aufgenommen. Bei den Kontrollmessungen auf Pt(111) würde ein magnetisches Schalten der Spitze keine Änderung des Signals ergeben, auf dem

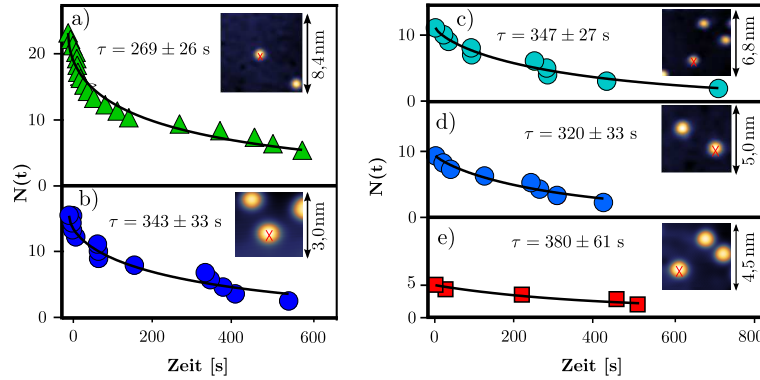


Abbildung 6.8: Anzahl der nicht geschalteten Atome aufgetragen über die Zeit nach dem Puls für jedes gemessene Ho-Atom mit entsprechender Topographie und nächsten Nachbaratomen

Ho-Atom wäre dies jedoch nur unter der Annahme eines zeitlich stabilen magnetischen Moments des Ho-Atoms der Fall. Weiterhin zeigen sich die gemessenen Lebensdauern als unabhängig von der Mn/W-Spitze, sodass ein magnetisches Schalten der Spitze als sehr unwahrscheinlich angesehen werden kann. Zudem beginnt die Schaltwahrscheinlichkeit in Abschnitt 6.2.3 exakt bei der gemessenen Anregungsenergie des Ho-Atoms, was nicht durch eine Spitze erklärt werden kann.

Das verwendete Modell, mit dem das spontane Schalten von Ho auf Pt(111) erklärt wird, lässt eine Verkürzung der Lebensdauer des Grundzustands durch das Anlegen eines Magnetfelds erwarten. In den Messungen von Loth *et al.* erhöht sich im Gegensatz dazu die Lebensdauer des Grundzustands durch das Anlegen eines Magnetfelds [10].

6.3 Holmium auf $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$

Zur Untersuchung des Kristallfeldeinflusses auf die magnetischen Eigenschaften der Ho-Atome wurden diese auf eine $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$ -Oberfläche aufgedampft und mit ITS-Messungen untersucht. Auch auf diesem Substrat kann für ein Ho-Atom die Konfiguration mit der Quantenzahl $J = 8$ angenommen werden. Abbildung 6.9 zeigt zwei d^2I/dU^2 -Spektren, eins mit einem kleinen und eins ohne Magnetfeld. Diese wurden durch das d^2I/dU^2 -

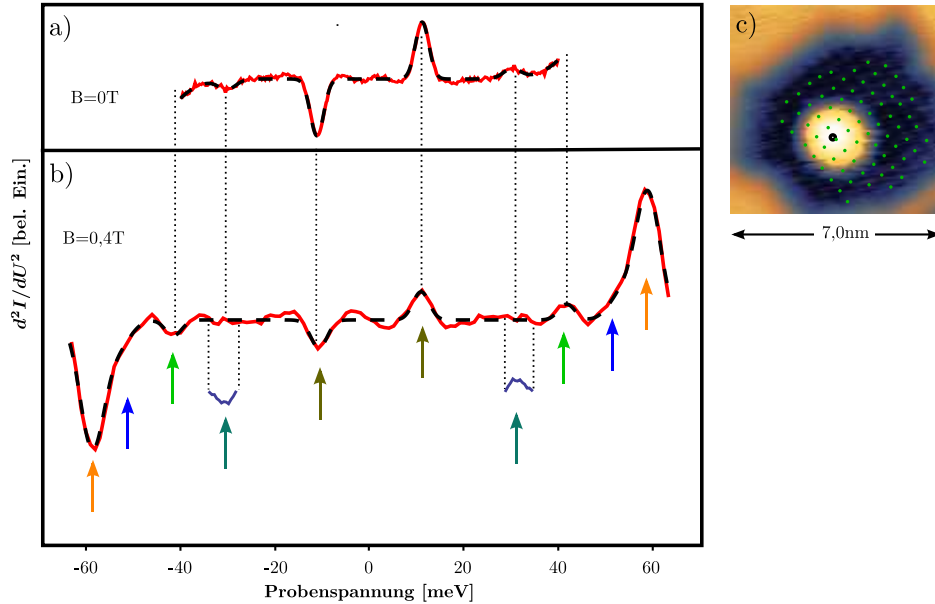


Abbildung 6.9: ITS-Spektrum von Ho auf Cu₂N/Cu(100) a) ohne Magnetfeld ($V_{\text{Puls}}=1$ mV, 0,9 K) und b) mit 0,4 T Magnetfeld ($V_{\text{Puls}} = 2$ mV, $T = 1,0$ K) inklusive entsprechender Topographie und zusätzlichen Ausschnitt der Extrima bei ± 30 meV

Spektrum auf Cu₂N/Cu(100) korrigiert und zusätzlich noch antisymmetrisiert³. Bei der Messung im größeren Energiebereich (siehe Abbildung 6.9 b)) sind drei inelastische Anregungen mit sehr verschiedenen Intensitäten deutlich zu erkennen. Bei der genaueren Analyse stellten sich jedoch zwei weitere inelastische Anregungen heraus. Eine der beiden wird teilweise von den Extrema bei ca. ± 60 meV (blauer Pfeil) überlappt. Die andere liegt bei ca. ± 30 meV und konnte sowohl aufgrund ihrer geringen Intensität als auch wegen der zu großen Messintervalle im Spektrum von Abbildung 6.9 b) nicht aufgelöst werden (dunkelgrüner Pfeil). Die Werte der Maxima bei ± 30 meV wurden aus einem besser aufgelösten Spektrum gewonnen (Ausschnitt vergrößert in Abbildung 6.9 b) dargestellt).

Das inelastische Spektrum wurde mit Gaußfunktionen angepasst, um die Energien E_{An} , die Anregungswahrscheinlichkeiten p und aus der Linienbreite, die Lebensdauer τ der angeregten Zustände zu bestimmen und

³Die Antisymmetrisierung wird durch das Spiegeln des Spektrums am Ursprung und anschließendem Mitteln mit dem nicht gespiegelten Spektrum erreicht.

$E_{\text{An}}[\text{meV}]$	p [%]	τ [fs]
$10,8 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,7$	160 ± 15
$30,1 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,5$	80 ± 4
$41,6 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,7$	160 ± 30
$53,4 \pm 1$	15 ± 6	69 ± 10
$58,8 \pm 0,2$	84 ± 7	65 ± 15

Tabelle 6.2: Gemessene Anregungsenergien, Anregungswahrscheinlichkeiten und Lebensdauern der angeregten Zustände bei Ho-Atomen auf Cu₂N/Cu(100)

wurden in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Dabei zeigen sich bei den niedrigeren vier Anregungen Übergangswahrscheinlichkeiten, die bei Spin-Flip-Experimenten auf Isolatorschichten erwartet werden (ca. 15 %) [68, 8]. Die Ausnahme liegt bei der Anregung mit der höchsten Energie, da die Anregungswahrscheinlichkeit zu einem unerwartet großen Wert von 84 % bestimmt wurde.

Offensichtlich hat das angelegte Magnetfeld keinen messbaren Einfluss auf die Spektren, da sich die Intensitäten und Anregungsenergien mit und ohne Magnetfeld kaum unterscheiden (siehe Abbildung 6.9). Zur weiteren Analyse des Spektrums wurden die Extrema bei ± 30 meV zum Spektrum des großen Energiebereichs hinzuaddiert.

Durch die Mischung der Zustände können sich mehrere Übergänge aus dem Grundzustand ergeben (vgl. Abschnitt 3.2.4), sodass die Möglichkeit zur Bestimmung von mehreren Stevensoperatoren besteht. Hierzu muss der Adsorptionsplatz des Atoms bzw. die Symmetrie des Kristallfelds bestimmt werden (vgl. Abschnitt 3.2.1). Abbildung 6.9 c) zeigt die Topographie eines Ho-Atoms, bei dem die Anregungen gemessen wurden. Auf Cu₂N/Cu(100) zeigen die N-Atome eine höhere Topographie (grüne Punkte) [8], woraus der Adsorptionsplatz des Ho-Atoms auf einem N-Atom ermittelt wurde. Das Atom befindet sich folglich auf einem vierzähligen Adsorptionsplatz mit einer C_{4v} -Symmetrie (siehe Anhang A.1) und wird mit dem entsprechenden Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{C_{4v}} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^4 \hat{O}_4^4 \quad (6.6)$$

beschrieben.

Zur Bestimmung der Koeffizienten der Stevensoperatoren wurde ein Spektrum simuliert und an das gemessene d^2I/dU^2 -Spektrum angepasst. Dazu

wurden die berechneten Anregungsenergien mit einer Gaußfunktion verbreitert und deren Fläche mit der berechneten Anregungswahrscheinlichkeit skaliert. Die Koeffizienten der Stevensoperatoren, die die Übergangswahrscheinlichkeiten (Fläche) sowie die Anregungsenergien festlegen, wie auch die Breite der Maxima sollten durch die Anpassung bestimmt werden. Das Spektrum aus Abbildung 6.9 b) ergänzt um die Anregung bei 30 meV ließ sich mit dem Hamiltonoperator (6.6) jedoch nicht anpassen. Auch die Annahme einer C_{2v} -Symmetrie konnte keine Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum herbeiführen. Die gemessenen Anregungen sind daher möglicherweise nicht ausschließlich magnetischen Ursprungs.

Bei der genauen Betrachtung des Topographiebilds in Abbildung 6.9 c) fallen ungewöhnliche Streifen auf einer Seite des Atoms auf. Diese Erscheinung kann durch ein H-Atom erklärt werden, das sich am Ho-Atom befindet und durch die Spitze beim Scannen bewegt wird. Daher könnte zumindest eines der Extrema aus der Vibronenenergie des H-Atoms resultieren. Die ungewöhnlich hohe Anregungswahrscheinlichkeit der Extrema bei ca. ± 59 meV lässt keine magnetische Anregung vermuten. Zusätzlich konnten im gleichen Energiebereich Vibronenanregungen eines H-Atoms auf Cu(100) beobachtet werden [96].

Bemerkenswerterweise konnten bei den meisten Ho-Atomen auf Cu₂N/Cu(100), trotz unveränderter Spitze, überhaupt keine Anzeichen einer inelastischen Anregung in den d^2I/dU^2 -Spektren gefunden werden. Mit einem hohen Strom konnte das Ho-Atom irreversibel in den Zustand ohne Anregungen geschaltet werden, was der Entfernung des H-Atoms entsprechen könnte. Das Schalten könnte auch auf die Änderung der Adsorptionsplätze hinweisen, wobei die weiteren genannten Fakten die These bezüglich des H-Atoms bestärken. Daher kann angenommen werden, dass sowohl eine Vibronenenergie, als auch magnetische Anregungen gemessen wurden. Folglich wurden zur Analyse die Extrema der Vibronenanregung vom d^2I/dU^2 -Spektrum aus Abbildung 6.9 b) abgezogen, wohingegen die Extrema bei ± 30 meV aus einem anderen Spektrum aus o. g. Gründen hinzuaddiert wurden (siehe Abbildung 6.10 a) Punkte). Eine Anpassung unter der Verwendung des Hamiltonoperators (6.6) konnte allerdings immer noch keine gute Anpassung erreichen. Durch das H-Atom verbunden mit dem Ho-Atom ergeben sich auf Cu₂N/Cu(100) weitere mögliche Symmetrien: C_{2v} oder C_2 . Eine Anpassung mit einem Hamiltonoperator der

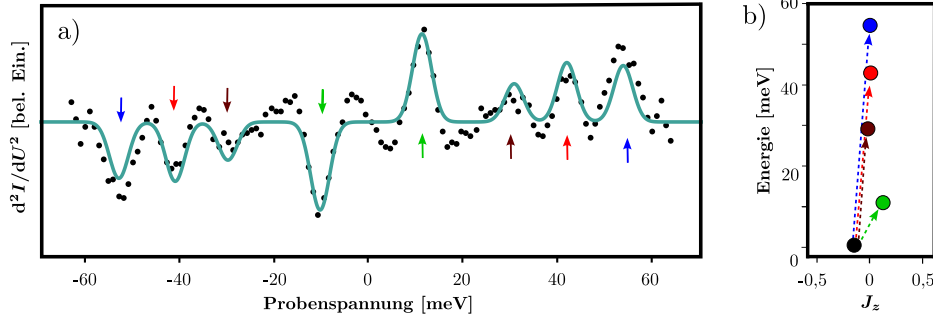


Abbildung 6.10: a) ITS-Spektrum von Ho auf Cu₂N/Cu(100) mit abgezoener Vibronenanregung und hinzuaddierter Anregung bei ± 30 meV (Punkte) mit Anpassung (Linie) b) Energie der niedrigsten fünf Zustände über den Erwartungswert von \hat{J}_z

C_{2v} -Symmetrie

$$\hat{H}_{C_{2v}} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_2^2 \hat{O}_2^2 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^2 \hat{O}_4^2 + B_4^4 \hat{O}_4^4 \quad (6.7)$$

konnte schließlich eine gute Anpassung des Spektrums erreichen (siehe Linie in Abbildung 6.10 a)). Unter Verwendung aller Koeffizienten war allerdings keine sinnvolle Bestimmung dieser möglich. Die Anpassungen haben gezeigt, dass die Operatoren $\propto (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2)$, den geringsten Einfluss auf das Ergebnis hatten. Deshalb wurden die entsprechenden Koeffizienten⁴ gleich Null gesetzt, d. h. $1/2 B_2^2 = 77/2 B_4^2$. Die verbleibenden Koeffizienten, mit denen eine gute Übereinstimmung erreicht wurde, sind in Tabelle 6.3 dargestellt. Die leichte Abweichung der Intensität der Maxima bei ± 53 meV (vgl. Abbildung 6.10 a)) könnte Folge einer ungenauen analytischen Bestimmung der Intensität aufgrund des Überlapps mit den Extrema bei ± 58 meV sein.

Durch das Hinzufügen weiterer Stevensoperatoren konnte keine Verbesserung der Anpassung erreicht werden. Mit den so ermittelten Koeffizienten können für die verschiedenen Anregungen die Erwartungswerte von \hat{J}_z berechnet werden. Die Ergebnisse der niedrigsten fünf Zustände wurden mit ihren Energien in Abbildung 6.10 b) aufgetragen. Durch die Mischung der J_z -Zustände ergibt sich $\langle \hat{J}_z \rangle$ als sehr klein und lediglich durch das angelegte Magnetfeld ($B = 0,4$ T) von Null verschieden. Eine Abhängigkeit

⁴ $B_2^2 \hat{O}_2^2 + B_4^2 \hat{O}_4^2 = (1/2 B_2^2 - 77/2 B_4^2)(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + 7/4 B_4^2 (\hat{J}_z^2 (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \hat{J}_z^2)$

B_2^0 [μeV]	B_2^2 [μeV]	B_4^0 [μeV]	B_4^2 [μeV]	B_4^4 [μeV]
-740 ± 40	3450 ± 80	$-6,8 \pm 0,4$	45 ± 1	90 ± 1

Tabelle 6.3: Koeffizienten des Stevensoperators (6.7) für ein Ho-Atom auf Cu₂N/Cu(100)

der Anregungsenergien und -wahrscheinlichkeiten vom Magnetfeld ergibt sich für das gemessene System nicht. Zwei weitere Übergänge können anhand der Stevensoperatoren außerhalb des verwendeten Messbereichs vorhergesagt werden. Allerdings haben die Anregungen bei 200 meV und ca. 400 meV sehr kleine Übergangswahrscheinlichkeiten. Diese würden sich in einem ITS-Spektren nur schwierig erkennen lassen.

6.4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Messungen von Ho-Atomen auf verschiedenen Substraten zeigten, dass die magnetischen Eigenschaften stark vom Kristallfeld abhängen. Auf Pt(111) verändert sich die MAE deutlich in Abhängigkeit von den Adsorptionsplätzen. Auf Cu₂N/Cu(100) ändert sich durch die verschiedene Symmetrie des Kristallfelds das magnetische Verhalten hingegen vollständig. Dadurch wurden die Voraussagen aus Abschnitt 3.2.3 über die Stabilität des magnetischen Moments bestätigt. Bei Ho auf Pt(111) konnte der Schaltprozess zwischen den beiden magnetischen Grundzuständen gezeigt und erklärt werden. Für die Grundzustände wurden mittlere Lebensdauern von mehr als sechs Minuten beobachtet, wodurch das Ziel eines stabilen magnetischen Moments sehr nahe ist. Der spontane Schaltprozess hingegen, der durch eine Störung des Systems verursacht wird, muss noch genauer untersucht werden. Messungen in Abhängigkeit von Magnetfeld bzw. Spitzen-Proben-Abstand können die hier vorgestellte Erklärung des spontanen Schaltens überprüfen. Weiterhin könnten zwei Atome sehr nahe nebeneinander gebracht werden, sodass diese durch die RKKY-Wechselwirkung miteinander interagieren und somit in verschränkte Zustände übergehen könnten. Dies wäre der Schlüssel zum Quantencomputing mit zwei einzelnen Atomen.

7 Mn-Ketten auf Ni(110)

Bei diesem Experiment wird der theoretisch vorhergesagte *even-odd*-Effekt von Mn-Ketten auf einem Ni-Kristall experimentell verifiziert[97]. Dabei hängen die magnetischen Eigenschaften der Kette von der Parität der Anzahl der Atome ab. Zur experimentellen Realisierung wird eine atomare Auflösung der Struktur und des spinpolarisierten Kontrasts benötigt, was zur Zeit lediglich mit einem Sp-RTM möglich ist. Die Ketten wurden, wie in Kapitel 2.3.2 erklärt, bis zu einer Länge von vier Atomen auf Ni(110) hergestellt und auf ihre elektronische und magnetische Struktur hin untersucht. Obwohl in [97] der Effekt für Ketten auf einem Ni(100)-Kristall mit einer Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche theoretisch berechnet wurde, können die Experimente auf einem Substrat mit einer Magnetisierung in der Ebene durchgeführt werden, da keine Abhängigkeit von der Richtung der Substratmagnetisierung besteht. Die Ergebnisse der spinpolarisierten Untersuchungen werden anhand eines theoretischen Modells erklärt.

7.1 Antiferromagnetische Ketten auf magnetischen Oberflächen

In antiferromagnetischen Strukturen kann es sich ergeben, dass nicht alle Austauschenergien gleichzeitig minimiert werden können. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung resultiert daraus eine sehr kleine oder verschwindende Energiebarriere zwischen mindestens zwei Zuständen [98]. Der Grundzustand des Systems kann daher entweder einen Vielteilchenzustand [99] oder einen sogenannten frustrierten, nicht-kollinearen Zustand ausbilden [100, 31]. Das bekannteste Beispiel eines frustrierten Zustands resultiert aus der Geometrie eines Heisenberg-Antiferromagneten in einem dreieckigen Gitter. Zwei Spins könnten darin antiferromagnetisch zueinander koppeln, wobei das dritte Atom nicht zu

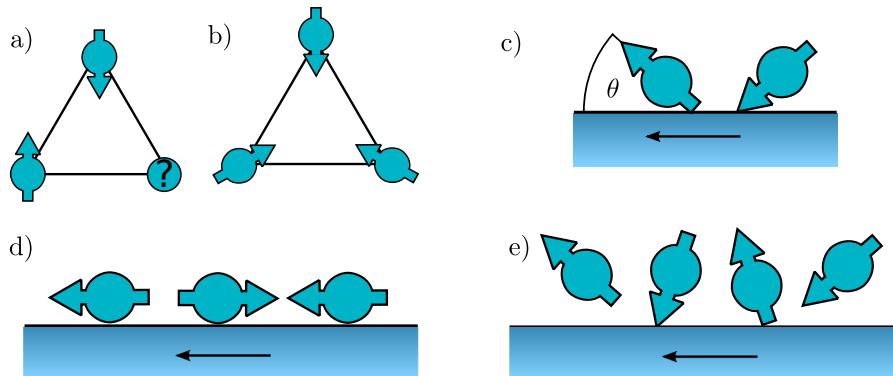


Abbildung 7.1: a), b) Dreieckige Anordnung der Spins als Modell der geometrischen Frustration; Ketten: Modell eines antiferromagnetischen c) Dimers, d) Trimers und e) Tetramers auf einem Substrat mit der Magnetisierung in der Ebene (schwarze Pfeile)

beiden Atomen gleichzeitig antiparallel ausgerichtet sein kann (siehe Abbildung 7.1 a)). So stellt sich beispielsweise bei einer Monolage Mn auf Ag(111) eine 120° -Néel-Struktur als Grundzustand ein (siehe Abbildung 7.1 b)) [31, 33, 101]. Hierbei kann jedem Winkel der Magnetisierung der einzelnen Atome eine Konstante addiert werden, ohne die Austauschenergie zu ändern.

Im hier untersuchten System einer eindimensionalen antiferromagnetischen Kette entsteht die Frustration durch eine ferromagnetische Kopplung der Atome der Kette zum Substrat und die antiferromagnetische Kopplung der Atome der Kette untereinander. Zur Bestimmung des Grundzustands kann der modellhafte Heisenberg-Hamiltonoperator exakt diagonalisiert werden. Dabei wird jedoch die elektronische Natur der magnetischen Momente vereinfacht. So sind in iterierten Systemen die Spins nicht lokalisiert und der Spin pro Atom kein Vielfaches von $1/2$. Effekte wie „Tunneln der Magnetisierung“ werden allerdings mit einbezogen [47]. Die exakte Lösung der Schrödingergleichung des Systems mit allen beteiligten Elektronen stellt sich allerdings als sehr schwierig heraus und kann bis heute nicht für alle frustrierten Systeme gelöst werden. Zur Bestimmung des Grundzustands der Ketten können Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen verwendet werden, die jedoch durch die Näherungen die Korrelationseffekte nicht vollständig beschreiben [102, 103].

Lounis *et al.* ermittelten mit DFT-Rechnungen den magnetischen Grund-

7.1 Antiferromagnetische Ketten auf magnetischen Oberflächen

zustand eindimensionaler Mn-Ketten der Länge N auf Ni(100), sowie deren magnetische Momente [97, 73]. Die Ergebnisse können mit einem klassischen Hamiltonoperator beschrieben werden [104]:

$$H = -J_a \sum_{i=1}^{N-1} \cos(\theta_i - \theta_{i+1}) - J_f \sum_{i=1}^N \cos(\theta_i). \quad (7.1)$$

Dabei stellt J_a die dominante Konstante der antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung zwischen den Mn-Atomen dar und J_f die der schwächeren ferromagnetischen Austauschwechselwirkung der Mn-Atome zum Substrat. θ_i beschreibt den Polarwinkel zwischen der Magnetisierung des Substrats und dem magnetischen Moments des i -ten Atoms. Die Atome mit gleichem Abstand zur Kettenmitte stellen sich aufgrund der Symmetrie stets im gleichen Winkel θ_i ein. Die Azimutwinkel ϕ_i beschreiben die Drehung der magnetischen Momente um die Achse der Ketten (siehe Pfeile in Abbildung 7.2). Bei $\phi = 0^\circ$ steht das magnetische Moment senkrecht auf der Oberfläche. Aus Symmetriegründen gilt für die Winkel ϕ_i die Beziehung $\phi_i = \phi_{N+1-i} + 180^\circ$, die keinen Einfluss auf die Austauschenergie haben. Im betrachteten Hamiltonoperator (7.1) werden lediglich die Austauschwechselwirkungen berücksichtigt, sodass nur die relativen Winkel θ_i zueinander einen Einfluss auf die Energie haben. Deswegen gibt es keinen energetischen Unterschied zwischen verschiedenen Richtungen ϕ . Durch die Minimierung der Energie (7.1) nach den Winkel θ_i kann der Grundzustand der Ketten berechnet werden. Die Ergebnisse zeigen ein unterschiedliches Verhalten der Grundzustände von gerad- und ungeradzahlig Ketten, die in Abbildung 7.1 dargestellt sind.

Der Grundzustand des Mn-Trimers zeigt, wie alle ungeradzahlig Ketten auf einer magnetischen Oberfläche, ein resultierendes magnetisches Moment. Der Gesamtspin der Kette orientiert sich in Richtung der Magnetisierung des Substrats. Dies führt zu einem antiferromagnetischen Grundzustand (siehe Abbildung 7.1 d)).

Beim Dimer stellt sich ein komplexerer Grundzustand ein. Durch die leichte Verkipfung der magnetischen Momente aus der antiferromagnetischen Konfiguration wird die Austauschenergie zwischen den beiden Mn-Atomen erhöht, diejenige zum Substrat jedoch erniedrigt. Deshalb stellt sich ein nicht-kollinearer Grundzustand mit optimalen Winkeln θ ein (siehe Abbildung 7.1 c)). Beim Tetramer ergibt sich ebenfalls ein nicht-kollinearer Grundzustand. Dabei haben die Randatome der Kette einen kleineren

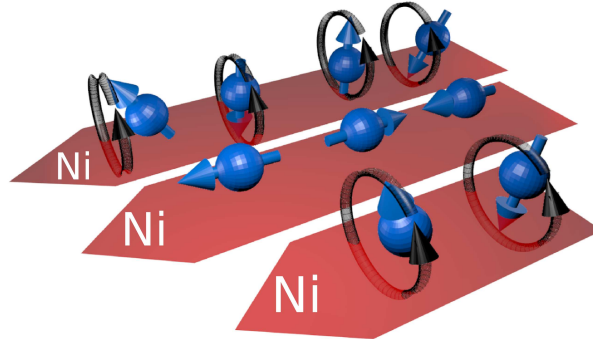


Abbildung 7.2: Modell eines Mn-Dimers, -Trimers und -Tetramers mit der eingezeichneten Rotation in ϕ -Richtung.

Winkel θ , da sie statt über zwei lediglich über eine antiferromagnetische Bindung verfügen (siehe Abbildung 7.1 e)).

Der magnetische Grundzustand der Kette ändert sich also grundlegend beim Hinzufügen oder Entfernen eines Atoms. Folglich gibt es einen *even-odd*¹-Effekt, der von der Parität der Kettenlänge abhängt. Dieser Effekt tritt bis zu einer kritischen Anzahl von Atomen in der Kette $N_{\text{krit}} = 8J_a/J_f$ auf. Danach ergibt sich auch für die ungeradzahigen Ketten ein nicht-kollinearer Zustand [97].

In den Rechnungen von Lounis *et al.* wurde die Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht berücksichtigt [97]. Der Grundzustand resultiert somit lediglich aus den relativen Winkel der magnetischen Momente zueinander. Daher kann kein eindeutiger Grundzustand bestimmt werden, da sich die magnetischen Momente der Atome ohne Energieaufwand um einen beliebigen Winkel ϕ in Phase drehen können. Diese Bewegung ist in Abbildung 7.2² mit schwarzen Pfeilen gekennzeichnet. Durch das Einbeziehen der Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigen die DFT-Rechnungen zusätzlich die uniaxiale Anisotropie der magnetischen Momente, die folglich zwei entartete DFT-Grundzustände vorhersagen [105].

¹deutsch: gerade-ungerade

²In der Abbildung ist die Substratmagnetisierung in $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung eingezeichnet. Diese liegt allerdings in einer der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen, was die Resultate jedoch nicht ändert.

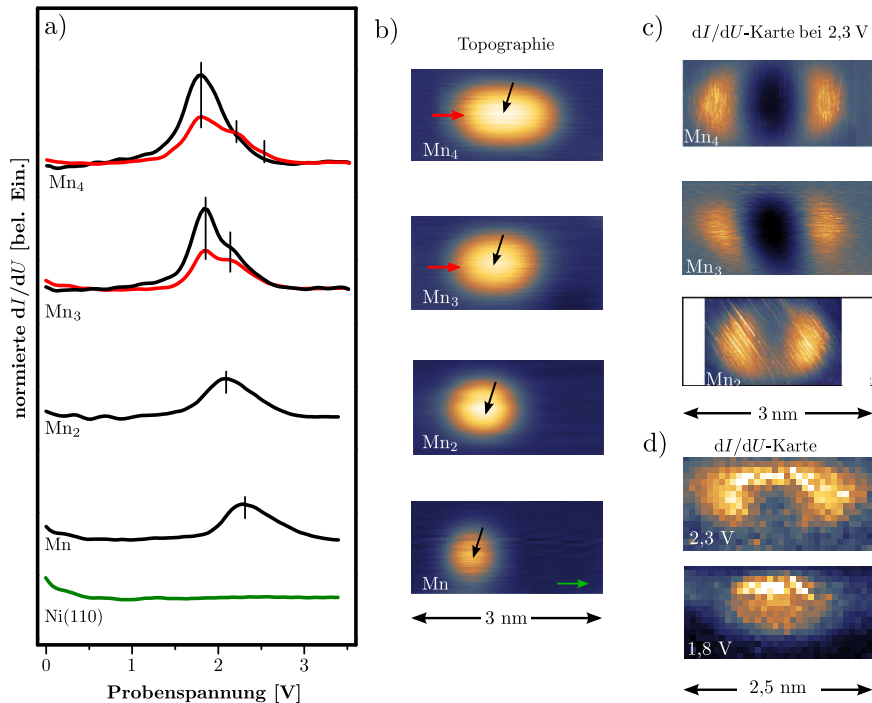


Abbildung 7.3: a) normierte dI/dU -Spektren gemessen in der Kettenmitte (schwarz) und am Rand (rot); b) Topographien der Ketten mit den eingezeichneten Positionen der Spektren aus a); c) dI/dU -Karten eines Dimers, Trimers und Tetramers bei 2,3 V und d) dI/dU -Karten eines Trimers bei 1,8 V und 2,3 V.

7.2 Elektronische Struktur der Ketten

Zunächst wurden die Ketten auf ihre elektronischen Struktur mithilfe der dI/dU -Spektren untersucht. Abbildung 7.3 a) zeigt die normierten dI/dU -Spektren des Ni(110)-Substrats und der Mn-Ketten, die an den gekennzeichneten Stellen der Topographie in Abbildung 7.3 b) aufgenommen wurden. Die normierten dI/dU -Spektren wurden durch Teilen durch die angepasste Transmissionswahrscheinlichkeit T (siehe (2.5)) aus den gemessenen Spektren gewonnen. Da das dI/dU -Spektrum auf Ni(110) einen exponentiellen Anstieg ohne weitere Strukturen aufweist, ergibt sich das normierte Spektrum als im Wesentlichen konstant. Im Gegensatz dazu zeigen die Spektren auf den Ketten eine zusätzliche Erhöhung über dem exponentiellen Anstieg und somit ein Maximum im normierten Spektrum.

Das Spektrum eines Mn-Atoms zeigt ein Maximum bei ca. 2,3 eV, das sich bei den Ketten mit zunehmender Länge stärker ausprägt. Sowohl beim Mn-Atom als auch beim Mn-Dimer lässt sich, im Gegensatz zum Trimer und Tetramer, keine Substruktur des Maximums erkennen. Die Spektren, die in der Mitte des Trimers und Tetramers aufgenommen wurden, zeigen eine Überlagerung von mehreren Maxima. Die normierten Spektren des Trimers und Tetramers, die am Ende der Kette aufgenommen wurden, weisen an den gleichen lateralen Positionen verschiedene Intensitäten der Submaxima auf. Dabei nimmt die Energie des dominierenden Maximums mit zunehmender Länge von 2,3 eV des Atoms auf 1,7 eV des Tetramers ab.

Das Maximum im Spektrum eines Mn-Atoms lässt auf einen unbesetzten Zustand des Mn schließen. In den Ketten bewirkt eine Hybridisierung der Mn-Zustände der Atome eine Energieaufspaltung. Diese kann beim Trimer und Tetramer beobachtet werden. Die Zustände der Mn-Atome können im einfachsten Modell mit einem eindimensionalen Potentialtopf beschrieben werden, bei dem die Energie mit zunehmender Länge abnimmt. Dies kann im Experiment beobachtet werden, allerdings lässt sich aufgrund des Substrateinflusses keine quantitative Übereinstimmung mit dem einfachen Modell finden.

Die Zustandsdichten bei 2,3 V zeigen auf den Ketten verschiedener Länge die höchste Zustandsdichte am Kettenrand, was in Abbildung 7.3 c) dargestellt ist. Innerhalb einer Kette ändert sich die Zustandsdichte jedoch mit der Spannung, sodass ein Trimer bei 1,8 V die höchste Zustandsdichte in der Mitte der Kette hat (siehe Abbildung 7.3 d)). Zur genauen Berechnung der Grundzustände werden DFT-Rechnungen benötigt. Die Ergebnisse stimmen mit anderen Messungen von eindimensionalen Ketten auf anderen Substraten überein [106, 46].

Als entscheidend für die folgenden spinpolarisierten Messungen erweist sich die Erkenntnis, dass es unterhalb von 1 eV keine Effekte durch die Quantentrog-Zustände gibt und folglich eine konstante Zustandsdichte vorhanden ist.

7.3 Sp-RTM Messungen

Mit einer spinpolarisierten Spitze werden nach den DFT-Rechnungen unterschiedliche Spinkontraste abhängig von der Kettenlänge und der Ma-

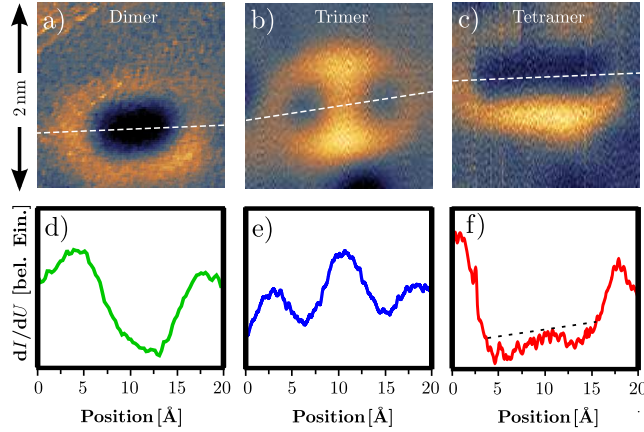


Abbildung 7.4: Spinpolarisierte dI/dU -Karte bei 350 mV eines a) Dimers, b) Trimers und c) Tetramers mit d)-f) zugehörigen Höhenprofilen

gnetisierung der Spitze erwartet (vgl. Kapitel 7.1):

Mit einer Spinpolarisation der Spitze parallel oder antiparallel zur Magnetisierung des Substrats sollte der Trimer einen maximalen Spinkontrast zeigen, da sich die Richtungen der einzelnen magnetischen Momente um $\Delta\theta = 180^\circ$ unterscheiden. Das Dimer sollte mit einer solchen Spitzenmagnetisierung keinen Spinkontrast zeigen. Bei einem Tetramer ist ein schwacher Kontrast zwischen den Atomen am Ende und in der Mitte der Kette zu erwarten.

Bei einer Magnetisierung der Spitze senkrecht zur Probenebene sollte der Trimer keinen Spinkontrast zeigen. Im Gegensatz dazu wird bei einem Dimer ein deutlicher Kontrast zwischen den beiden Magnetisierungen der Mn-Atome ($\Delta\theta \approx 140^\circ$) erwartet. Analog sollte der Tetramer zwischen allen Mn-Atomen einen Spinkontrast aufweisen.

Die Ergebnisse spinpolarisierter dI/dU -Karten bei 350 meV werden in Abbildung 7.4 dargestellt. Dabei lässt sich beim Trimer ein deutlicher Spinkontrast erkennen, bei dem die höchste Leitfähigkeit in der Mitte des zentralen Atoms besteht. Dies wird noch deutlicher im Höhenprofil (siehe Abbildung 7.4 b), e)). Die Magnetisierung der Spitze besitzt somit zumindest eine Komponente in Richtung der Magnetisierung des Substrates, die durch ein niedrigeres dI/dU -Signal für die parallele Ausrichtung der Spinpolarisation des Atoms und des Substrats ersichtlich wird. Mit exakt der gleichen Spitze und gleicher Spannung wurden spinpolarisierte dI/dU -Karten von

Dimeren und Tetrameren aufgenommen. Das Dimer in Abbildung 7.4 a) zeigt, wie erwartet, keinen Spinkontrast zwischen den beiden Atomen. Der Tetramer in Abbildung 7.4 c) weist ebenfalls keinen starken Spinkontrast auf. Bei genauerer Betrachtung des Höhenprofils (siehe Abbildung 7.4 f)) lässt sich jedoch ein geringer Spinkontrast zwischen den Endatomen und den mittleren Atomen erkennen. Die Messungen mit einer Spitze, die in Richtung der Substratmagnetisierung magnetisiert ist, stimmen genau mit den Voraussagen der DFT-Rechnungen überein.

Zur Messung der Komponenten des Spinkontrasts senkrecht zur Substratmagnetisierung, wurden Fe-, Co- und Mn-W/Spitzen mit verschiedenen Magnetisierungsrichtungen verwendet. Trotz vieler Messungen konnte bei keiner geradzahligen Kette ein Spinkontrast gemessen werden. Die Erwartungswerte des Spins senkrecht zur Ni-Magnetisierung verschwinden also. Daher liegt es nahe, dass sich der Grundzustand aus einer Superposition der beiden, mit DFT-Rechnungen bestimmten, Grundzuständen zusammensetzt. Dazu muss die Barriere der MAE überwunden werden. Dies kann durch äußere Störungen wie einer endlichen Temperatur oder inelastische Anregungen durch die Elektronen erreicht werden. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass auch ohne äußere Einflüsse die Nullpunktsenergie zu starken Spin-Fluktuationen führen kann und sich somit ein Vielteilchen-Grundzustand, der sogenannte „spin-liquid“³-Zustand ausbilden sollte [98, 107].

7.4 Theorie nicht-kollinearer Ketten

Zur Beschreibung der Nullpunktsenergie frustrierter Mn-Ketten wird ein Modell entwickelt, das der Idee von Leggett *et al.* im Rahmen des „Spin-Boson“-Problems folgt [108]. Anhand eines klassischen Analogons wird der Sachverhalt erklärt und anschließend die Bewegungsgleichung für die Spins, die die Nullpunktsenergie des Systems schließen lässt, gelöst.

Zunächst wurde ausschließlich die antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Atomen im Dimer betrachtet. Das mechanische Analogon entspricht zwei Massen, die sich um ihre eigene Achse gegenläufig drehen (blaue Kugeln in Abbildung 7.5 a)) und durch einen steifen Stab miteinander koppeln. Dabei haben alle möglichen Positionen die gleiche Energie, sodass in der quantenmechanischen Beschreibung zwischen den

³auf Deutsch: Spin-Flüssigkeit

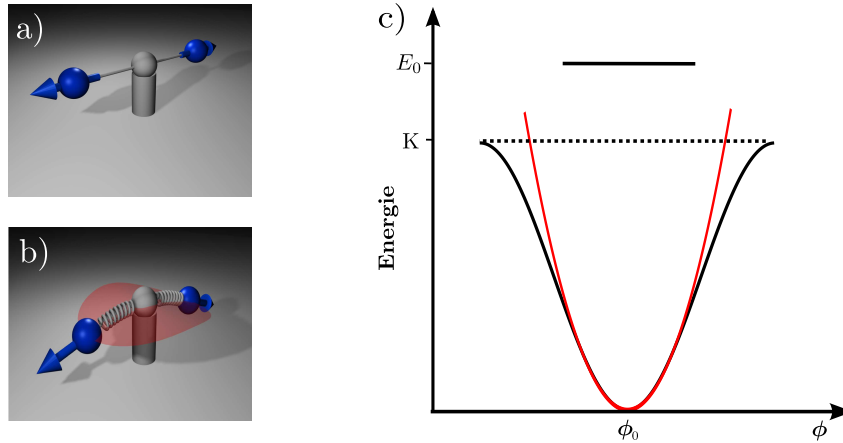


Abbildung 7.5: a) Zwei gegenläufig rotierende Massen als klassisches Analogon des Mn-Dimers a) in kollinearem und b) nicht-kollinearem Grundzustand; c) angepasstes harmonisches Potential in ϕ -Richtung mit der Barrierenhöhe K und der Nullpunktsenergie E_0

kontinuierlich entarteten Zuständen Übergänge möglich sind und der Erwartungswert des Spins in Richtung einer beliebigen Quantisierungsachse verschwindet. Wird zusätzlich die ferromagnetische Kopplung zum Substrat, die ein effektives Feld erzeugt, betrachtet, so bildet sich ein nicht-kollinearer Zustand aus. Dies entspricht der Ersetzung des steifen Stabs durch Federn und die damit verbundene Absenkung der Massen durch die Gravitation. Klassisch ergibt sich eine kontinuierliche Entartung des Systems unter Drehung um die Gravitationskraft. Der Erwartungswert des Spins wird dadurch in Richtung der Substratmagnetisierung endlich, jedoch bleiben die Zustände mit Drehung der Spins um die Magnetisierung des Substrates weiterhin entartet. Unter Betrachtung der uniaxialen MAE (siehe Abbildung 7.5 b) rotes Potential) hebt sich diese kontinuierliche Entartung, sowohl für die Massen, als auch für die Spins auf, sodass sich lediglich zwei entartete Grundzustände ergeben. Dies entspricht den DFT-Grundzuständen, die unter der Einbeziehung der Spin-Bahn-Wechselwirkung bestimmt wurden. Falls die MAE die Nullpunktsenergie übersteigt $|K| > E_0$, wird sich das System bei $T = 0$ K in einem der beiden DFT-Grundzustände befinden [108]. Falls die Nullpunktsbewegung allerdings die MAE überwinden kann, bildet das System den „wahren“ Grundzustand aus der Superposition der beiden entarteten Grundzustände. Im

klassischen Modell resultiert die Nullpunktsbewegung aus der Schwingung der Federn um die Gleichgewichtslage. Eine Auslenkung der sich drehenden Massen gegen die Feder führt zu einer Präzessionsbewegung, die bei ausreichender Energie die Barriere (MAE) überwinden kann. Daraus folgt eine Rotation der Massen um die Achse senkrecht zur Oberfläche, was einer Superposition der Grundzustände entspricht.

Zur Beschreibung der Dynamik der klassischen Spins gerader Mn-Ketten wurde die Landau-Lifschitz-Gilbert(LLG)-Gleichung ohne Dämpfung betrachtet [109]

$$\frac{\partial \mathbf{e}_M}{\partial t} = \frac{e}{m} \mathbf{e}_M \times \mathbf{H}_{\text{eff}}, \quad (7.2)$$

wobei m die Elektronenmasse, e die Elementarladung und \mathbf{H}_{eff} das effektive Magnetfeld beschreibt, das auf das magnetische Moment $\mathbf{M} = M\mathbf{e}_M$ der Kette wirkt. \mathbf{H}_{eff} kann aus der Gesamtenergie E der Kette bestimmt werden:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = -\frac{\nabla_M E}{g\mu_B}. \quad (7.3)$$

Zur Bestimmung der Energie wurden DFT-Rechnungen für das untersuchte System durchgeführt, deren Ergebnisse wieder auf einen klassischen Hamiltonoperator übertragen werden können [104]. Die hier verwendete Gesamtenergie der Ketten unterscheidet sich vom Paper von Lounis *et al.* [97] (vgl. Kapitel 7.1) durch das Hinzufügen der uniaxialen MAE (K), die die Barriere der magnetischen Momente der Mn-Kette bei der gleichphasigen Rotation um die z-Achse erfassen (siehe Abbildung 7.5 c)). Daher stellen sich zwei Grundzustände für das System ein.

Die LLG-Gleichung beschreibt die gekoppelte Dynamik von θ und ϕ in einem Potential des effektiven Felds. Die Lösung der LLG-Gleichung ergibt eine gekoppelte Bewegungsgleichung von θ und ϕ , die die Eigenfrequenz ω der Präzession der magnetischen Momente beschreibt. Dies entspricht einer harmonischen Schwingung in einem Potential und kann in niedrigster Ordnung als harmonischer Oszillator beschrieben werden (siehe Abbildung 7.5 c)). In dieser Näherung ergibt sich die Nullpunktsenergie zu:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (7.4)$$

Im Folgenden soll diese Rechnung explizit für die untersuchten Mn-Dimere und -Tetramere durchgeführt werden.

Dimer

Die klassische Energie $E(\theta, \phi)$ eines Mn-Dimers auf Ni(110) ergibt sich zu:

$$E(\theta, \phi) = -J_a \cos(2\theta) - 2J_f \cos(\theta) + K \sin^2(\theta) \cos^2(\phi). \quad (7.5)$$

Dabei wurde lediglich die Austauschwechselwirkung der nächsten Nachbarn berücksichtigt. Die Werte für das Dimer aus den DFT-Rechnungen ergaben $J_a = -221,4 \text{ meV}$, $J_f = 116,8 \text{ meV}$ und $K = -0,6 \text{ meV}$, wobei die leichte Achse der MAE senkrecht zur Oberfläche zeigt. Der Grundzustand des Dimers wurde aus der Minimierung von $E(\theta, \phi)$ nach θ und ϕ bestimmt und die Winkel ergeben sich nach dem Einsetzen der Werte zu

$$\phi_0 = 0^\circ, \quad 180^\circ \quad (7.6a)$$

$$\theta_0 = 75^\circ \quad (7.6b)$$

θ_0 ist in guter Übereinstimmung zu dem Wert von $\theta = 77^\circ$ aus den DFT-Rechnungen [105]. Die Lösung der LLG-Gleichung zur Bestimmung der Eigenfrequenz ω der Präzession und damit der Nullpunktsenergie des Mn-Dimers auf Ni(110) ergibt sich zu [110]

$$E_0 = \frac{g\mu_B}{2M \sin(\theta_0)} \sqrt{E_{\theta\theta} E_{\phi\phi} - E_{\phi\theta}^2}, \quad (7.7)$$

wobei $E_{\alpha\beta}$ für die Ableitung der Energie E nach den entsprechenden Winkeln $\left. \frac{d^2 E}{d\alpha d\beta} \right|_{\theta_0 \phi_0}$ steht, sodass für E_0 folgt

$$E_0 = \frac{g\mu_B}{M} \left[-K \cos(2\phi_0) (2J_a \cos(2\theta_0) + J_f \cos(\theta_0) + K \cos(2\theta_0) \cos^2(\phi_0)) - (K \cos(2\theta_0) \cos(2\phi_0))^2 \right]^{1/2} \quad (7.8)$$

mit $g \approx 2$. Im Grenzfall keiner Kopplung zum Substrat $J_f \rightarrow 0$ und $M = 1\mu_B$ ergibt sich die bekannte Magnonenenergie eines Antiferromagneten $E_{\text{afm}} = \sqrt{(2J_a + K)K}$ [111]. Zur Berechnung der Energie wurde das magnetische Moment M der Mn-Atome von $3,53 \mu_B$ verwendet, das aus DFT-Rechnungen resultiert. Die berechnete Energie

$$E_0 = 8,9 \text{ meV} \quad (7.9)$$

berechnet sich zu einem Vielfachen der Barriere gegeben durch die MAE ($2|K| \sin^2(\theta) = 0,56 \text{ meV}$). Kleine Abweichungen um $\theta_0 \pm 5^\circ$ ergeben keine

bedeutende Veränderung der Nullpunktsenergie ($E_0 \pm 0,3\text{meV}$). Da die Energie der magnetischen Momente im Grundzustand höher als die MAE-Barriere liegt, kann diese entsprechend der Rotation in Abbildung 7.2 auch bei $T = 0\text{K}$ überwunden werden. Quantenmechanisch ergibt sich somit als Grundzustand eine Superposition aus mehreren Zuständen. Dieser hat lediglich einen Erwartungswert von \hat{S}_z in Richtung der Substratmagnetisierung. Daher kann die Abwesenheit des Spinkontrasts bei Mn-Dimeren senkrecht zur Magnetisierung des Ni(110)-Kristalls erklärt werden.

Tetramer

Eine ähnliche Rechnung kann auch für einen Tetramer durchgeführt werden. Zur Bestimmung der Gesamtenergie werden wieder lediglich die nächsten Nachbaratome berücksichtigt und gleiche magnetische Momente für alle Atome angenommen. Die Energie der Kette ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} E_4(\theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2) = & -2J_{a1} \cos(\theta_1 + \theta_2) - J_{a2} \cos(2\theta_2) & (7.10) \\ & -2J_{f1} \cos(\theta_1) - 2J_{f2} \cos(\theta_2) \\ & + K_4(\sin^2(\theta_1) \cos^2(\phi_2) + \sin^2(\theta_2) \cos^2(\phi_2)). \end{aligned}$$

Darin gibt J_{a1} den antiferromagnetischen Austausch der Mn-Randatome zu den inneren Mn-Atomen an, während J_{a2} die Austauschwechselwirkung der beiden inneren Mn-Atome der Kette beschreibt. Mit den DFT-Rechnungen wurden $J_{a1} = -179,3\text{meV}$ und $J_{a2} = -191,0\text{meV}$ bestimmt. Weiterhin wurden die ferromagnetischen Austauschkonstanten der äußeren $J_{f1} = 90\text{meV}$ und inneren $J_{f2} = 94\text{meV}$ Mn-Atome der Kette zum Substrat bestimmt. Die MAE pro Atom wurde vom Dimer übernommen, sodass sich K_4 als doppelt so groß wie K eines Dimers ergibt. θ_1, ϕ_1 beschreiben die Winkel der äußeren Atome und θ_2, ϕ_2 die der beiden inneren. Die Minimierung der Energie E_4 nach $\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2$ ergibt den Grundzustand mit folgenden Winkeln:

$$\theta_{10} = 60^\circ \quad (\text{DFT: } 67^\circ) \quad (7.11a)$$

$$\theta_{20} = 86^\circ \quad (\text{DFT: } 85^\circ) \quad (7.11b)$$

$$\phi_{10} = \phi_{20} = 0^\circ, \quad 180^\circ \quad (7.11c)$$

Die berechneten Winkel aus dem klassischen Modell stimmen wieder gut mit denen der DFT-Rechnungen überein. Die Nullpunktsenergie des Te-

tramers E_{04} berechnet sich allgemein zu [110]:

$$E_{04} = \frac{g\mu_B}{2} \sqrt{\frac{b}{2} \pm \sqrt{\frac{b^2}{4} - c}} \quad (7.12a)$$

mit

$$b = \frac{E_{\theta_1\theta_1}E_{\phi_1\phi_1}}{M_1^2 \sin^2(\theta_{10})} + \frac{E_{\theta_2\theta_2}E_{\phi_2\phi_2}}{M_2^2 \sin^2(\theta_{20})} \quad (7.12b)$$

$$c = \frac{E_{\theta_1\theta_1}E_{\theta_2\theta_2}E_{\phi_1\phi_1}E_{\phi_2\phi_2} - E_{\theta_1\theta_2}^2 E_{\phi_1\phi_1}E_{\phi_2\phi_2}}{M_1^2 M_2^2 \sin^2(\theta_{10}) \sin^2(\theta_{20})} \quad (7.12c)$$

Dabei ergeben sich die Terme $E_{\phi_1\phi_2} = E_{\phi_2\phi_1} = E_{\theta_1\phi_2} = E_{\theta_2\phi_1}$ zu Null. Außerdem werden die Terme $E_{\theta_1\phi_1} = E_{\theta_2\phi_2}$ nach dem Einsetzen von ϕ_{10} und ϕ_{20} ebenfalls Null. Diese Terme werden daher nicht in (7.12) aufgeführt. Die magnetischen Momente der äußeren und inneren Atome M_1 bzw. M_2 wurden auch durch DFT-Rechnung bestimmt. Durch das Einsetzen der bekannten Werte in (7.12) ergibt sich die niedrigste mögliche Nullpunktsenergie für den Mn-Tetramer auf Ni(110) zu

$$E_{04} = 5,2 \text{ meV}. \quad (7.13)$$

Auch dieser Wert ist größer als die Barriere gegeben durch die MAE ($2|K_4|(\sin^2(\theta_1) + \sin^2(\theta_2)) = 1,2 \text{ meV}$) und in Übereinstimmung mit dem Befund, dass in den Sp-RTM Experimenten kein Spinkontrast mit Komponenten senkrecht zur Oberfläche gemessen wurde (siehe Abbildung 7.2). Das Verhältnis der Nullpunktsenergie zur MAE wird beim Tetramer im Vergleich zum Dimer bedeutend kleiner. Die Tendenz lässt daher vermuten, dass sich bei längeren Ketten ein stabiler nicht-kollinearer Zustand ausbildet.

In der Beschreibung des „Spin-Boson“-Problems ergibt sich das mit den Austauschkonstanten zusammenhängende Tunnelmatrixelement zwischen den beiden lokalisierten Zuständen als größer als die Barriere der MAE, die mit der Spin-Bahn-Kopplung verbunden ist. In dem beschriebenen Fall wird das System sich sogar bei $T = 0 \text{ K}$ in keinem der DFT-Grundzustände befinden [108].

7.5 Schlussfolgerung

In diesem Kapitel wurden die elektronische und magnetische Struktur von Mn-Dimeren, -Trimeren und -Tetrameren auf Ni(110) untersucht. Der vorhergesagte *even-odd*-Effekt konnte in Abhängigkeit von der Kettenlänge bestätigt werden, da sich das magnetische Verhalten der Kette mit dem Hinzufügen bzw. Entfernen eines Atoms grundsätzlich ändert. Allerdings wurde bei den geradzahigen Ketten kein Spinkontrast mit Komponenten senkrecht zur Substratmagnetisierung gemessen. Im Gegensatz zu den DFT-Rechnungen stellte sich bei den geradzahigen Ketten ein „spinliquid“-Zustand ein. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Grundzustand auch bei einer nichtverschwindenden MAE eine Superposition aus den beiden DFT-Grundzuständen ausbildet. Dies wird durch die erstaunlich hohe, bei antiferromagnetischen Nanostrukturen wichtige Nullpunktsenergie (oder Tunnelmatrixelement) erreicht. Die gefundenen Ergebnisse können als Wegweiser zur Bestimmung von magnetisch stabilen Antiferromagneten angesehen werden. Zur Erreichung dieser kann die MAE erhöht werden. Diese Tendenz wird anhand des Verhältnisses von $E_0/|K|$ eines Dimers zu einem Tetramer bestätigt. Leider war eine Untersuchung bis hin zu einer magnetisch stabilen ungeradzahigen Mn-Kette nicht möglich, da nur Ketten bis zu vier Atomen hergestellt werden konnten. Alternativ kann auch die Austauschwechselwirkung erniedrigt werden, da diese Übergänge zwischen den Grundzuständen ermöglichen. Dies wurde kürzlich von Loth *et al.* mit Mn-Atomen auf Cu₂N/Cu(100) erreicht [112], wodurch eine magnetisch stabile Anordnung von Fe-Atomen hergestellt wurde.

8 Schlussfolgerung

In der vorliegenden Arbeit wurden neben der Darstellung von experimentellen Ergebnissen an magnetischen Atomen und Clustern auf Oberflächen gleichzeitig auch Modelle zur Erklärung dieser entwickelt. So wurde für einzelne Atome auf Oberflächen zunächst ein relativistisches Modell hergeleitet, welches anhand des Beispiels von Co-Atomen auf Pt(111) verifiziert wurde. Dabei stellte sich heraus, dass dieses universelle Modell in der Lage ist, Daten verschiedener experimenteller Methoden einheitlich auszuwerten. Hierbei wurden die zuvor verwendeten Modelle nicht widerlegt, sondern lediglich vereinigt und folglich die bereits veröffentlichten Ergebnisse korrigiert.

Erstmals konnten Daten mit inelastischer Tunnelspektroskopie an Selten Erden gewonnen werden, was anhand von Gd-Atomen und -Dimeren demonstriert werden konnte. Die wesentlichen Ergebnisse zeigen eine Erhöhung der MAE und der Austauschwechselwirkung sowie eine Verkürzung der Lebensdauern der angeregten Zustände mit der Erhöhung der Zustandsdichte des Substrats nahe E_F . Die Lebensdauern der angeregten Zustände ergeben sich dabei als länger als bei $3d$ -Atomen mit deren Eigenschaften alle Ergebnisse verglichen wurden.

Mithilfe dieser Kenntnisse wurde die Untersuchung der Ho-Atome motiviert, da bei diesen die Möglichkeit eines stabilen magnetisches Moments zu erwarten war. Dazu wurden zunächst inelastische Tunnelspektroskopie-Experimente durchgeführt, bei denen eine Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von den Adsorptionsplätzen der Atome auf dem Pt(111)-Kristall festgestellt wurde. Weiterhin unterstützen die gefundenen Anregungsenergie und die Lebensdauern des angeregten Zustands die Vermutung eines magnetisch stabilen Grundzustands. Es wurde gezeigt, dass mithilfe eines Spannungspulses zwischen den beiden magnetischen Grundzuständen reversibel hin und her geschaltet werden kann. Des Weiteren konnte die Schaltwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Pulsspannung gemessen und mit einem einfachen Modell schlüssig erklärt werden. Die Lebensdauern der Grundzustände wurde auf ca. 6 min bestimmt, womit

das Ziel eines Bits auf einem Atom fast erreicht wurde.

Durch die experimentellen Ergebnisse an einzelnen Atomen konnte eine wesentliche Annäherung an das Ziel der Speicherung eines Bits auf einem Atom erreicht werden: Beginnend bei Fe- und Co-Atomen, die eine zu kurze Lebensdauer der angeregten Zustände haben, über Gd-Atome, die eine zu kleine MAE besitzen, ist nun mit Ho-Atomen auf Pt(111), die dem atomaren Bit sehr nahe kommen, ein geeignetes System gefunden worden. Die hierfür wichtigen Zusammenhänge der Wechselwirkung des magnetischen Moments mit dem Substrat konnten schlüssig erklärt werden. Neu gewonnene Einsichten bezüglich der Stabilität des magnetischen Moments auf einem Atom motivieren zu weiteren Experimenten.

Bei Mn-Ketten auf Ni(110) konnte der theoretisch vorhersagte *even-odd*-Effekt bestätigt werden. Bei dem frustrierten Zustand der geradzahligen Ketten wurde jedoch kein zeitlich stabiler Spin gefunden, sodass ein Modell zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse aufgestellt werden musste, anhand dessen die Stabilität der magnetischen Momente im frustrierten Nanosystem vorausgesagt werden kann. Die Voraussagen dieses Modells motivieren somit zur experimentellen Überprüfung.

Abschließend lässt sich festhalten, dass in dieser Arbeit ein entscheidender Fortschritt zum Thema Spin-Dynamik geleistet wurde. Die dabei aufgestellten Modelle sollten in Zukunft anhand von weiteren Messungen bestätigt und erweitert werden. Des Weiteren wurden neue Fragen bezüglich der Speicherung eines Bits auf einem Atom aufgeworfen, welche mit weiteren Messungen geklärt werden können. Die gewonnenen Erkenntnisse könnten in zukünftigen technologischen Anwendungen, wie in Festplatten oder Quantencomputern, eine Rolle spielen.

A Anhang

A.1 Stevensoperatoren

$$\hat{O}_2^0 = 3\hat{J}_z^2 - \hat{\mathbf{J}}^2$$

$$\hat{O}_2^2 = \frac{1}{2} [\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2]$$

$$\hat{O}_4^0 = 35\hat{J}_z^4 - 30\hat{\mathbf{J}}^2 \hat{J}_z^2 + 25\hat{J}_z^2 - 6\hat{\mathbf{J}}^2 + 3\hat{\mathbf{J}}^4$$

$$\hat{O}_4^2 = \frac{1}{4} \left\{ (7\hat{J}_z^2 - \hat{\mathbf{J}}^2 - 5), (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \right\}$$

$$\hat{O}_4^3 = \frac{1}{4} \left\{ \hat{J}_z, (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) \right\}$$

$$\hat{O}_4^4 = \frac{1}{2} [\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4]$$

$$\begin{aligned} \hat{O}_6^0 &= 231\hat{J}_z^6 - 315\hat{\mathbf{J}}^2 \hat{J}_z^4 + 735\hat{J}_z^4 + 105\hat{\mathbf{J}}^4 \hat{J}_z^2 - 525\hat{\mathbf{J}}^2 \hat{J}_z^2 + 294\hat{J}_z^2 \\ &\quad - 5\hat{\mathbf{J}}^6 + 40\hat{\mathbf{J}}^4 - 60\hat{\mathbf{J}}^2 \end{aligned}$$

$$\hat{O}_6^2 = \frac{1}{4} \left\{ [33\hat{J}_z^4 - (18\hat{\mathbf{J}}^2 + 123)\hat{J}_z^2 + \hat{\mathbf{J}}^4 + 10\hat{\mathbf{J}}^2 + 102], (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \right\}$$

$$\hat{O}_6^3 = \frac{1}{4} \left\{ (11\hat{J}_z^3 - 3\hat{\mathbf{J}}^2 \hat{J}_z - 59\hat{J}_z), (\hat{J}_+^3 + \hat{J}_-^3) \right\}$$

$$\hat{O}_6^4 = \frac{1}{4} \left\{ (11\hat{J}_z^2 - \hat{\mathbf{J}}^2 - 38), (\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4) \right\}$$

$$\hat{O}_6^6 = \frac{1}{2} [\hat{J}_+^6 + \hat{J}_-^6]$$

mit $\{A, B\} = AB + BA$

Nichtverschwindende Koeffizienten der Stevensoperatoren bei verschiedenen Symmetrien nach [60]

Symmetrie	B_2^0	$B_2^{\pm 1}$	$B_2^{\pm 2}$	B_4^0	$B_4^{\pm 1}$	$B_4^{\pm 2}$	$B_4^{\pm 3}$	$B_4^{\pm 4}$	B_6^0	$B_6^{\pm 1}$	$B_6^{\pm 2}$	$B_6^{\pm 3}$	$B_6^{\pm 4}$	$B_6^{\pm 5}$	$B_6^{\pm 6}$
C_i	+	\pm	\pm	+	\pm	\pm	\pm	\pm	+	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
C_2	+	\pm	\pm	+	\pm	\pm		\pm	+	\pm	\pm		\pm		\pm
C_s	+			+					+						
C_{2v}	+		+	+					+		+		+		+
D_2	+			+					+						
D_{2h}	+			+					+						
C_4	+			+					+						
S_4	+			+					+						
C_{4v}	+			+					+						
D_{2d}	+			+					+						
D_{4h}	+			+					+						
C_3	+			+			\pm		+			\pm			\pm
S_6	+			+			\pm		+			\pm			+
C_{3v}	+			+			+		+			+			+
D_{3d}	+			+			+		+			+			+
C_6	+			+					+						\pm
C_{3h}	+			+					+						\pm
C_{6h}	+			+					+						\pm
D_6	+			+					+						+
C_{6v}	+			+					+						+
D_{3h}	+			+					+						+
D_{6h}	+			+					+						+
T															
T_h															
O															
O_h															
I_h															+

A.2 Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Grundzuständen von Ho-Atomen auf Pt(111)

Im Folgenden wird gezeigt, dass die Übergangswahrscheinlichkeit der beiden Grundzustände ineinander eines Ho-Atoms ($J = 8$) auf Pt(111) (C_{3v} -Symmetrie) aufgrund der Zeitumkehrinvarianz verboten ist. Dazu wird der Zeitumkehroperator \hat{T} definiert, der mit allen Komponenten des Hamiltonoperators der C_{3v} -Symmetrie vertauscht: $[\hat{H}_{C_{3v}}, \hat{T}] = 0$, sodass ψ und $\hat{T}\psi$ Eigenzustände von \hat{H} mit der Energie E sind [54]. Die Vertauschungsrelation von \hat{T} und \hat{J} ergibt sich zu $\hat{T}\hat{J} = -\hat{J}\hat{T}$, sodass sich für \hat{J}_+ und \hat{J}_- direkt die folgenden Relationen ergeben:

$$\hat{T}\hat{J}_+ = -\hat{J}_-\hat{T} \quad \text{und} \quad \hat{T}\hat{J}_- = -\hat{J}_+\hat{T}$$

Für \hat{J}_z ergibt sich nach kurzer Rechnung mit einer speziellen Wahl der Phase $\hat{J}_z |J_z\rangle = (-1)^{J_z} | -J_z\rangle$. Nachdem die Eigenschaften des Zeitumkehroperators beschrieben wurden, werden nun die beiden Grundzustände des Ho-Atoms auf Pt(111) mit folgenden allgemeinen Wellenfunktionen betrachtet:

$$\begin{aligned} \psi_{-8} &= \alpha_{-8} | -8\rangle + \alpha_{-5} | -5\rangle + \alpha_{-2} | -2\rangle + \alpha_1 | 1\rangle + \alpha_4 | 4\rangle + \alpha_7 | 7\rangle \\ \psi_8 &= \beta_8 | 8\rangle + \beta_5 | 5\rangle + \beta_2 | 2\rangle + \beta_{-1} | -1\rangle + \beta_{-4} | -4\rangle + \beta_{-7} | -7\rangle. \end{aligned}$$

Da $\langle \psi_8 | \hat{T}\psi_8 \rangle = 0$ und da beide Eigenfunktionen von $\hat{H}_{C_{3v}}$ mit der Energie E sind, folgt $|\hat{T}\psi_8\rangle \propto |\psi_{-8}\rangle$ mit einem unbestimmten Phasenfaktor. Anhand der Vertauschungsrelation von \hat{J}_z wird für die Koeffizienten der beiden Wellenfunktionen die folgende Relation bestimmt:

$$\alpha_i = \beta_{-i}(-1)^i,$$

wobei der unbestimmte Phasenfaktor nicht von i abhängt. Hieraus ergibt sich, dass der Übergang der beiden Grundzustände ineinander auch mithilfe

von J^+ und J^- verboten ist:

$$\langle \psi_8 | \hat{J}^+ | \psi_{-8} \rangle = 0 \qquad \langle \psi_{-8} | \hat{J}^+ | \psi_8 \rangle = 0$$

Weitere Übergänge sind bereits durch die Auswahlregeln der Elektron-Elektron-Streuung verboten (vgl. Kapitel 3.2.4). Die Zeitumkehrinvarianz wird jedoch beim Anlegen eines Magnetfelds gebrochen, sodass mit $B \neq 0$ der Übergang zwischen den Grundzuständen erlaubt ist.

Literaturverzeichnis

- [1] www.hitachigst.com (2012).
- [2] Baibich, M. N. *et al.* Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters* **61**, 2472 (1988).
- [3] Grünberg, P., Schreiber, R., Pang, Y., Brodsky, M. & Sowers, H. Layered magnetic-structures - evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers. *Physical Review Letters* **57**, 2442 (1986).
- [4] Yuasa, S., Nagahama, T., Fukushima, A., Suzuki, Y. & Ando, K. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions. *Nature Materials* **3**, 868 (2004).
- [5] Julliere, M. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A* **54**, 225 (1975).
- [6] Moore, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics* **38** (1965).
- [7] Gambardella, P. *et al.* Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles. *Science* **300**, 1130 (2003).
- [8] Hirjibehedin, C. F. *et al.* Large magnetic anisotropy of a single atomic spin embedded in a surface molecular network. *Science* **317**, 1199 (2007).
- [9] Balashov, T. *et al.* Magnetic anisotropy and magnetization dynamics of individual atoms and clusters of Fe and Co on Pt(111). *Physical Review Letters* **102**, 257203 (2009).
- [10] Loth, S., Etzkorn, M., Lutz, C. P., Eigler, D. M. & Heinrich, A. J. Measurement of fast electron spin relaxation times with atomic resolution. *Science* **329**, 1628 (2010).

- [11] Meier, F., Zhou, L., Wiebe, J. & Wiesendanger, R. Revealing magnetic interactions from single-atom magnetization curves. *Science* **320**, 82 (2008).
- [12] Zhou, L. *et al.* Strength and directionality of surface Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida interaction mapped on the atomic scale. *Nature Physics* **6**, 187 (2010).
- [13] Serrate, D. *et al.* Imaging and manipulating the spin direction of individual atoms. *Nature Nanotechnology* **5**, 350 (2010).
- [14] Khajetoorians, A. A. *et al.* Atom-by-atom engineering and magnetometry of tailored nanomagnets. *Nature Physics Advance Online Publication* (2012).
- [15] Wolf, E. *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (Oxford University Press, USA, 1989).
- [16] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. & Weibel, E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982).
- [17] Tersoff, J. & Hamann, D. R. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters* **50**, 1998 (1983).
- [18] Bardeen, J. Tunnelling from a many-particle point of view. *Physical Review Letters* **6**, 57 (1961).
- [19] Stipe, B. C., Razaeei, M. A. & Ho, W. Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Science* **280**, 1732 (1998).
- [20] Bai, C. *Scanning Tunneling Microscopy and Its Application* (Springer Berlin; Auflage: 2, 1995).
- [21] Crommie, M. F., Lutz, C. P. & Eigler, D. M. Spectroscopy of a single adsorbed atom. *Physical Review B* **48**, 2851 (1993).
- [22] Klein, J., Léger, A., Belin, M., Défourneau, D. & Sangster, M. Inelastic-electron-tunneling spectroscopy of metal-insulator-metal junctions. *Physical Review B* **7**, 2336 (1973).

-
- [23] Oppenheim, A. V., Hamid, S. & Willsky, A. S. *Signals and Systems* (Prentice Hall; Auflage: 2, 1996).
- [24] Heinrich, A. J., Gupta, J. A., Lutz, C. P. & Eigler, D. M. Single-atom spin-flip spectroscopy. *Science* **306**, 466 (2004).
- [25] Khajetoorians, A. *et al.* Itinerant nature of atom-magnetization excitation by tunneling electrons. *Physical Review Letters* **106**, 037205 (2011).
- [26] Balashov, T., Takács, A. F., Wulfhekel, W. & Kirschner, J. Magnon excitation with spin-polarized scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters* **97**, 187201 (2006).
- [27] Ternes, M., Heinrich, A. J. & Schneider, W.-D. Spectroscopic manifestations of the Kondo effect on single adatoms. *Journal of physics. Condensed matter* **21**, 053001 (2009).
- [28] Sharma, M., Wang, S. & Nickel, J. Inversion of spin polarization and tunneling magnetoresistance in spin-dependent tunneling junctions. *Physical Review Letters* **82**, 616 (1999).
- [29] Slonczewski, J. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier. *Physical Review B* **39**, 6995 (1989).
- [30] Miyazaki, T. & Tezuka, N. Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **139**, L231 (1995).
- [31] Wulfhekel, W. & Kirschner, J. Spin-polarized scanning tunneling microscopy of magnetic structures and antiferromagnetic thin films. *Annual Review of Materials Research* **37**, 69 (2007).
- [32] Wortmann, D., Heinze, S., Kurz, P., Bihlmayer, G. & Blügel, S. Resolving complex atomic-scale spin structures by spin-polarized scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters* **86**, 4132 (2001).
- [33] Gao, C., Wulfhekel, W. & Kirschner, J. Revealing the 120° Antiferromagnetic Néel Structure in Real Space: One Monolayer Mn on Ag(111). *Physical Review Letters* **101**, 267205 (2008).

- [34] Zhang, L., Miyamachi, T., Tomanic, T., Dehm, R. & Wulfhekel, W. A compact sub-Kelvin ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope with high energy resolution and high stability. *Review of Scientific Instruments* **82**, 103702 (2011).
- [35] Kirschner, J., Engelhard, H. & Hartung, D. An evaporation source for ion beam assisted deposition in ultrahigh vacuum. *Review of Scientific Instruments* **73**, 3853 (2002).
- [36] Balashov, T. *Inelastic scanning tunneling spectroscopy: magnetic excitations on the nanoscale*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2009).
- [37] Leibsle, F. M., Dhesi, S. S., Barrett, S. D. & Robinson, A. W. STM observation of Cu(100)-c(2x2)N surface: evidence for attractive interactions and an incommensurate c(2x2) structure. *Surface Science* **317**, 309 (1994).
- [38] Elmers, H. J. & Gradmann, U. Magnetic anisotropies in Fe(110) films on W(110). *Applied Physics A* **51**, 255 (1990).
- [39] Sander, D., Enders, A., Schmidhals, C., Reuter, D. & Kirschner, J. Mechanical stress and magnetism of ferromagnetic monolayers. *Surface Science* **402**, 351 (1998).
- [40] Irisawa, T., Yamada, T. K. & Mizoguchi, T. Spin polarization vectors of field emitted electrons from Fe/W tips. *New Journal of Physics* **11**, 113031 (2009).
- [41] Bryl, R. & Altman, M. S. Spin-polarized vacuum tunneling in field emission from Co-coated W(111) tips. *Journal of Applied Physics* **94**, 4670 (2003).
- [42] Sigalas, M., Papaconstantopoulos, D. A. & Bacalis, N. C. Total structure and band structure of 3d, 4d and 5d metals. *Physical Review B* **45**, 5777 (1992).
- [43] Memmel, N., Lægsgaard, E., Stensgaard, I. & Besenbacher, F. Quasi-isotropic scaling behavior on an anisotropic substrate: Ni/Ni(110). *Physical Review B* **72**, 085411 (2005).

-
- [44] Yamamoto, M. & Iwata, T. Magnetic domain patterns on nickel crystals. *Physical Review* **81**, 887 (1951).
- [45] Eigler, D. M. & Schweizer, E. K. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. *Nature* **344**, 524 (1990).
- [46] Fölsch, S., Hyldgaard, P., Koch, R. & Ploog, K. Quantum confinement in monatomic Cu chains on Cu(111). *Physical Review Letters* **92**, 056803 (2004).
- [47] Hirjibehedin, C. F., Lutz, C. P. & Heinrich, A. J. Spin coupling in engineered atomic structures. *Science* **312**, 1021 (2006).
- [48] Strosio, J. A. & Celotta, R. J. Controlling the dynamics of a single atom in lateral atom manipulation. *Science* **306**, 242 (2004).
- [49] Ternes, M., Lutz, C. P., Hirjibehedin, C. F., Giessibl, F. J. & Heinrich, A. J. The force needed to move an atom on a surface. *Science* **319**, 1066 (2008).
- [50] David R. Lide (ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press; Auflage: 76, London, 1995).
- [51] Rader, O., Mizokawa, T., Fujimori, A. & Kimura, A. Structure and electron correlation of Mn on Ni(110). *Physical Review B* **64**, 165414 (2001).
- [52] De Santis, M., Abad-Langlais, V., Gauthier, Y. & Dolle, P. Growth and structure of the Ni(110)-c(2x2)Mn surface alloy: An X-ray diffraction analysis. *Physical Review B* **69**, 115430 (2004).
- [53] Stöhr, J. *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics* (Springer Berlin; Auflage: 1, 2006).
- [54] Messiah, A. *Quantenmechanik, Band 2* (Gruyter Berlin; Auflage: 3, 1990).
- [55] Sakurai, J. J. & Tuan, S. F. *Modern Quantum Mechanics* (Prentice Hall; Auflage: überarbeitete Edition., 1993).
- [56] Dai, D., Xiang, H. & Whangbo, M.-H. Effects of spin-orbit coupling on magnetic properties of discrete and extended magnetic systems. *Journal of Computational Chemistry* **29**, 2187 (2008).

- [57] Rudowicz, C. & Misra, S. K. Spin-Hamiltonian formalisms in electron magnetic resonance (EMR) and related spectroscopies. *Applied Spectroscopy Reviews* **36**, 11 (2001).
- [58] Bruno, P. Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers. *Physical Review B* **39**, 865 (1989).
- [59] Weller, D. *et al.* Microscopic origin of magnetic anisotropy in Au/Co/Au probed with X-ray magnetic circular dichroism. *Physical Review Letters* **75**, 3752 (1995).
- [60] Bauer, E. & Rotter, M. *Magnetism of Complex Metallic Alloys: Crystalline Electric Field effects* (World Scientific, 2009).
- [61] Misra, S. K., Poole, C. P. & Farach, H. A. A review of spin Hamiltonian forms for various point-group site symmetries. *Applied Magnetic Resonance* **11**, 29 (1996).
- [62] Romeike, C., Wegewijs, M., Hofstetter, W. & Schoeller, H. Quantum-tunneling-induced Kondo effect in single molecular magnets. *Physical Review Letters* **96**, 196601 (2006).
- [63] Wernsdorfer, W. Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters. *Science* **284**, 133 (1999).
- [64] Gatteschi, D., Sessoli, R. & Villain, J. *Molecular Nanomagnets* (Oxford Univ Press, 2006).
- [65] Anderson, P. Localized magnetic states in metals. *Physical Review* **124**, 41 (1961).
- [66] Kondo, J. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of Theoretical Physics* **32**, 37 (1964).
- [67] Fransson, J. Spin inelastic electron tunneling spectroscopy on local spin adsorbed on surface. *Nano Letters* **9**, 2414 (2009).
- [68] Novaes, F., Lorente, N. & Gauyacq, J.-P. Quenching of magnetic excitations in single adsorbates at surfaces: Mn on CuN/Cu(100). *Physical Review B* **82**, 155401 (2010).

-
- [69] Balashov, T. *et al.* Inelastic electron-magnon interaction and spin transfer torque. *Physical Review B* **78**, 174404 (2008).
- [70] Loth, S. *et al.* Controlling the state of quantum spins with electric currents. *Nature Physics* **6**, 340 (2010).
- [71] Fabian, J. & Sarma, S. D. Spin relaxation of conduction electrons. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **17**, 1708 (1999).
- [72] Delgado, F., Palacios, J. J. & Fernández-Rossier, J. Spin-transfer torque on a single magnetic adatom. *Physical Review Letters* **104**, 026601 (2010).
- [73] Lounis, S., Costa, A., Muniz, R. & Mills, D. Dynamical magnetic excitations of nanostructures from first principles. *Physical Review Letters* **105**, 187205 (2010).
- [74] Muniz, R. & Mills, D. Local spin dynamics of magnetic moments on metal surfaces. *Physical Review B* **68**, 224414 (2003).
- [75] Ruderman, M. A. & Kittel, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review* **96**, 99 (1954).
- [76] Yosida, K. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Physical Review* **106**, 893 (1957).
- [77] Kasuya, T. A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on Zener's model. *Progress of Theoretical Physics* **16**, 45 (1956).
- [78] Ernst, A. private Korrespondenz. *MPI Halle* .
- [79] Schuh, T. *et al.* Lifetimes of magnetic excitations in Fe and Co atoms and clusters on Pt(111). *Journal of Applied Physics* **107**, 09E156 (2010).
- [80] Miyamachi, T., Schuh, T., Balashov, T., Suga, S. & Wulfhekel, W. Modification of magnetic stability of Co single atoms on Pt(111) by dimer formation. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **9**, 237 (2011).

- [81] Schuh, T. *et al.* Magnetic anisotropy and magnetic excitations in supported atoms. *Physical Review B* **84**, 104401 (2011).
- [82] Wiebe, J. private Korrespondenz. *Universität Hamburg* .
- [83] Abragam, A. & Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon Press, 1970).
- [84] Koehler, W. C. Magnetic properties of rare-earth metals and alloys. *Journal of Applied Physics* **36**, 1078 (1965).
- [85] Colarieti-Tosti, M. *et al.* Origin of magnetic anisotropy of Gd metal. *Physical Review Letters* **91**, 157201 (2003).
- [86] Abdelouahed, S. & Alouani, M. Magnetic anisotropy in Gd, GdN, and GdFe₂ tuned by the energy of gadolinium 4*f* states. *Physical Review B* **79**, 054406 (2009).
- [87] Maddox, B. *et al.* 4*f* delocalization in Gd: Inelastic X-ray scattering at ultrahigh pressure. *Physical Review Letters* **96**, 215701 (2006).
- [88] Yin, Z. & Pickett, W. Stability of the Gd magnetic moment to the 500 GPa regime: An LDA+U correlated band method study. *Physical Review B* **74**, 205106 (2006).
- [89] Franse, J. & Gersdorf, R. Magnetic anisotropy of Gd metal at 4 K under pressure. *Physical Review Letters* **45**, 50 (1980).
- [90] Ahuja, R., Auluck, S., Johansson, B. & Brooks, M. Electronic structure, magnetism, and Fermi surfaces of Gd and Tb. *Physical Review B* **50**, 5147 (1994).
- [91] Hardiman, M., Pellisson, J., Barnes, S., Bisson, P. & Peter, M. Electron paramagnetic resonance of Gd³⁺ in platinum. *Physical Review B* **22**, 2175 (1980).
- [92] Wietstruk, M. *et al.* Hot-electron-driven enhancement of spin-lattice coupling in Gd and Tb 4*f* ferromagnets observed by femtosecond X-ray magnetic circular dichroism. *Physical Review Letters* **106**, 127401 (2011).

-
- [93] Knorr, N., Schneider, M. A., Diekhöner, L., Wahl, P. & Kern, K. Kondo effect of single Co adatoms on Cu surfaces. *Physical Review Letters* **88**, 96804 (2002).
- [94] Strandburg, D., Legvold, S. & Spedding, F. Electrical and magnetic properties of holmium single crystals. *Physical Review* **127**, 2046 (1962).
- [95] Stepanyuk, V. *et al.* Quantum interference and long-range adsorbate-adsorbate interactions. *Physical Review B* **68**, 205410 (2003).
- [96] Lauhon, L. & Ho, W. Direct observation of the quantum tunneling of single hydrogen atoms with a scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters* **85**, 4566 (2000).
- [97] Lounis, S., Dederichs, P. & Blügel, S. Magnetism of nanowires driven by novel even-odd effects. *Physical Review Letters* **101**, 107204 (2008).
- [98] Anderson, P. W. Ordering and antiferromagnetism in ferrites. *Physical Review* **102**, 1008 (1956).
- [99] Wannier, G. H. Antiferromagnetism: The triangular ising net. *Physical Review* **79**, 357 (1950).
- [100] Lacroix, C. Frustrated metallic systems: A review of some peculiar behavior. *Journal of the Physical Society of Japan* **79**, 011008 (2010).
- [101] Heinze, S. *et al.* Real-space imaging of two-dimensional antiferromagnetism on the atomic scale. *Science* **288**, 1805 (2000).
- [102] Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [103] Kohn, W. & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [104] Liechtenstein, A. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **67**, 65 (1987).

- [105] Lounis, J. private Korrespondenz. *FZ Jülich* .
- [106] Nilius, N., Wallis, T. M. & Ho, W. Development of one-dimensional band structure in artificial gold chains. *Science* **297**, 1853 (2002).
- [107] Balents, L. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature* **464**, 199 (2010).
- [108] Leggett, A. *et al.* Dynamics of the dissipative two-state system. *Reviews of Modern Physics* **59**, 1 (1987).
- [109] Gilbert, T. Classics in magnetics a phenomenological theory of damping in ferromagnetic materials. *IEEE Transactions on Magnetism* **40**, 3443 (2004).
- [110] Lindner, J. *Ferromagnetische Resonanz an ultradünnen magnetischen Einfach- und Mehrfachlagen der 3d-Übergangsmetalle – Statistik und Dynamik*. Dissertation, Freien Universität Berlin (2003).
- [111] Flügge, S. & Wijn, H. *Handbuch der Physik: Encyclopedia of physics. Ferromagnetismus* (Springer Verlag, 1966).
- [112] Loth, S., Baumann, S., Lutz, C. P., Eigler, D. M. & Heinrich, A. J. Bistability in atomic-scale antiferromagnets. *Science* **335**, 196 (2012).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die mir bei dem Gelingen meiner Doktorarbeit geholfen haben.

Zunächst möchte ich mich bei Prof. W. Wulfhekel bedanken, der mir die Durchführung dieser spannenden Arbeit anvertraut hat: Vielen Dank für die gute und intensive Betreuung, die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, die Ratschläge, sowie auch für die stetige Motivation durch Ihren Optimismus und natürlich für Ihr Vertrauen. Zudem möchte ich mich dafür bedanken, dass Sie es mir ermöglicht haben, an vielen Konferenzen und Sommerschulen teilzunehmen, und natürlich besonders für die Möglichkeit meines dreimonatigen Aufenthalts in Grenoble bedanken. Mein weiterer Dank gilt Prof. G. Weiß für die Übernahme des Korreferats und die hilfreichen Korrekturen an meiner Doktorarbeit. Danke an Prof. W. Wernsdorfer für die Betreuung in Grenoble und das Vermitteln von Spaß an der Wissenschaft. Thanks to Toshio for the help with the measurements, analysis of the data and repairing the STM. Danke auch an Timofey für die Programme November und SM3work, die die Auswertung sehr vereinfachten. Natürlich auch für die vielen Diskussionen, die Kommentare zu meiner Doktorarbeit und die Versorgung mit Essen während des Schreibens. Zudem möchte ich Simon, Stefan, Alex und Klaus danken, die mich bei den Messungen und der Auswertung unterstützt haben. Danke Christopher für das schnelle Programmieren und die somit bessere Datenanalyse. Danke Lars für die Hilfe bei manchen Bildern. Und natürlich gilt mein Dank A. Ernst und S. Lounis für die Unterstützung durch die theoretischen Rechnungen. Merci à Mattias de m'avoir montré tout ce qui est la fabrication de CNT et d'avoir mesuré avec moi à la Sinloudi. Dank an Stefan S., Lukas G., Lei und den Rest der Ag Wulfhekel für die schöne Zeit im Büro, auf Konferenzen, beim Biertrinken und auch bei der Arbeit. Vielen Dank an Daniel S., Daniel K. und besonders Tobias für die Korrekturen an meiner Arbeit. Rahel, vielen Dank an Dich, für alles, was mir nicht möglich ist, in Worte zu fassen! Ich danke meinen Eltern und Freunden, die mich während dieser Zeit unterstützt haben. Dank an das Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) für die finanzielle Unterstützung während meines Forschungsaufenthalts in Grenoble.