Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften epitaktischer FeMn/Co Exchange-Bias-Systeme

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Mathias Schmidt

aus Kaiserslautern

Hauptberichter:	PD Dr. Eberhard Goering
Mitberichter:	Prof. Dr. Clemens Bechinger

Tag der mündlichen Prüfung: 6. November 2015

Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme, Stuttgart

2015

1.Inhaltsverzeichnis

1. Inhaltsverzeichnis ... 3
2. Einleitung und Motivation der Arbeit ... 7
3. Summary ... 11
3.1. Sample preparation and structural characterization ... 12
3.2. Magnetic characterization ... 12
3.3. Results of the X-ray absorption measurements ... 13
3.4. Outlook and Summary ... 15
4. Grundlagen ... 16
4.1. Wachstum dünner Schichten – Einführung in die Molekularstrahlepitaxie ... 16
4.1.1. Die Struktur dünner Filme, Oberflächen und Grenzflächen ... 17
4.1.2. Epitaktisches Schichtwachstum – Terminologie und Charakteristika ... 25
4.1.3. Technische Grundlagen der Molekularstrahlepitaxie ... 27
4.1.4. Aufbau der verwendeten Molekularstrahlepitaxieanlage ... 30
4.1.5. Ablauf der Probenherstellung ... 31
4.2. Grundlagen des Magnetismus ... 37
4.2.1. Magnetische Wechselwirkungen ... 37
4.2.2. Die Austauschwechselwirkung ... 38
4.2.3. Die Spin-Bahn Wechselwirkung ... 39
4.2.4. Die Hundschen Regeln ... 40
4.2.5. Die Zeeman-Wechselwirkung ... 41
4.2.6. Ferromagnetismus ... 41
4.2.7. Antiferromagnetismus ... 43
4.2.8. Ferromagnetismus im Bandmodell am Beispiel des Stoner-Modells ... 43
4.2.9. Die Magnetokristalline Anisotropie ... 45
4.2.10. Das Stoner-Wohlfarth Modell ... 47
4.3. Grundlagen des Exchange-Bias ... 51
4.3.1. Das Meiklejohn&Bean-Modell ... 52
4.3.2. Néel's Modell des Exchange-Bias ... 56
4.3.3. Das Malozemoff-Modell ... 56
4.3.4. Das Domain-State Modell ... 57
4.3.5. Das Mauri-Modell ... 58

4.3.6. Mikroskopische Beobachtungen der Domänenstruktur in EB-Systemen 60
4.3.7. Das Spin-Glas Modell 61
4.3.8. Phänomenologie des Exchange-Bias 64
4.3.9. Weitere Ansätze zur Modellierung von EB-Systemen und die Erklärung von asymmetrischen Hysteresen 65
5. Messmethoden zur magnetischen Probencharakterisierung 69
5.1. SQUID 69
5.2. Der magnetooptische Kerr-Effekt und seine Anwendungen 71
5.2.1. Grundlagen der Kerr-Magnetometrie 71
5.2.2. Experimentelle Ausstattung 74
5.2.3. Kartierung magnetischer Eigenschaften 74
5.2.4. First Order Reversal Curves (FORC) 76
5.2.5. Experimentelle Implementierung der FORC-Methode in das MOKE-System 79
5.3. Röntgenabsorptionsspektroskopie und der XMCD-Effekt 81
5.3.1. Theoretische Grundlagen der Röntgenabsorption 81
5.3.2. Die Summenregeln für Spin- und Bahnmomente 86
5.3.3. Momentenanalyse und Einflüsse auf die Form der Spektren 89
5.3.4. Synchrotronstrahlung 90
5.3.5. Messungen mit ERNSt 93
5.3.6. Messmodi zur Bestimmung von Absorptionssignalen 95
5.3.7. Total Electron Yield (TEY) 95
5.3.8. Total Fluorescence Yield (TFY) 97
5.3.9. Auswertung der XMCD-Messungen 97
5.3.10. Rotierbare und gepinnte magnetische Momente und deren Unterscheidung in der experimentellen Praxis 100
6. Ergebnisse 105
6.1. Herstellung und strukturelle Charakterisierung des FeMn/Co-Schichtsystems 105
6.1.1. Präparation des Probensystems 106
6.1.2. Temperaturabhängige Schichtherstellung, Einfluss auf die Probenstruktur 119
6.1.3. Untersuchungen der Kristallstruktur mittels Röntgendiffraktometrie 122
6.1.4. Untersuchungen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie 126
6.1.5. Zusammenfassung der Probenherstellung und strukturellen Charakterisierung 130
6.2. Magnetometrie 132

6.2.1. Magnetische Charakterisierung mittels SQUID-Magnetometrie 132
6.2.2. Einfluss der Kupferschicht auf den Exchange-Bias 137
6.2.3. Winkelabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften - MOKE-Studien 140
6.2.4. Analyse des transversalen Kerr-Effektes 143
6.2.5. FORC-Analyse der magnetischen Asymmetrien 147
6.2.6. Reversible und irreversible Vorgänge in der Magnetisierungsumkehr 153
6.2.7. Zusammenfassung der Magnetometrieergebnisse 157
6.3. Röntgenabsorptionsmessungen XAS/XMCD 160
6.3.1. Vorhergegangene Untersuchungen/Motivation dieser Arbeit 160
6.3.2. Ergebnisse der XAS/XMCD-Untersuchungen am HTPt-System 161
6.3.3. Bestimmung der 3d-Lochzahlen 168
6.3.4. Summenregelauswertung und Schlussfolgerungen für das HTPt-System 170
6.3.5. Ergebnisse der XAS/XMCD-Untersuchungen am NTPt-System 171
6.3.6. Einfluss der Zusammensetzung des Antiferromagneten auf das Verhalten der magnetischen Momente 174
6.3.7. Einfluss der Cu-Schicht auf die XAS/XMCD-Spektren 179
6.3.8. Abschätzung des rotierbaren magnetischen Anteils der FeMn-Lage 187
6.3.9. Momentenanalyse der gemessenen Spektren 192
6.3.10. Gepinnte Momente 198
6.3.11. Schlussfolgerungen aus den Röntgenabsorptionsmessungen. 201
7. Zusammenfassung und Ausblick 206
7.1. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse 206
7.2. Ausblick 210
8. Literaturverzeichnis 211
9. Danksagung 216

Abkürzungsverzeichnis

AF	Antiferromagnet
AFM	Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop)
EB	Exchange Bias (Unidirektionale Anisotropie)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FM	Ferromagnet
FORC	First Order Reversal Curves
H_C	Koerzitivfeld
H_{EB}	Exchange-Bias Feld
HrTEM	High resolution Transmission Electron Microscope (hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop)
HTPt	„Hochtemperatur-Platin“
LEED	Low Energy Electron Diffraction (Beugung niederenergetischer Elektronen)
MBE	Molecular Beam Epitaxy (Molekularstrahlepitaxie)
MEED	Medium Energy Electron Diffraction (Beugung von Elektronen mittlerer Energie)
MOKE	Magneto-Optischer Kerr-Effekt
MTPt	„Mediumtemperatur-Platin“
NTPt	„Niedrigtemperatur-Platin“
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device (Supraleitendes Quanteninterferenzmagnetometer)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy (Röntgenabsorptionsspektroskopie)
XMCD	X-Ray Magnetic Circular Dichroism (Röntgenzirkulardichroismus)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
XRD	X-ray Diffraction (Röntgendiffraktion)

2.Einleitung und Motivation der Arbeit

Dank ihrer Komplexität und einer Vielzahl technischer Anwendungen bilden magnetische Dünnschichtsysteme eine wichtige und vielbeachtete Materialklasse in der heutigen Forschung.

Eine bedeutende Unterkategorie bilden dabei Materialien, die aus einer Kombination eines Antiferromagneten mit einer ferromagnetischen Schicht bestehen. Werden diese von einer Temperatur oberhalb der Ordnungstemperatur des Antiferromagneten (AF) aber unterhalb des Curiepunktes des Ferromagneten (FM) in einem ausreichend starken Magnetfeld feldgekühlt, entsteht eine unidirektionale Anisotropie der Probenmagnetisierung. Dies ist korreliert mit einer Verschiebung der magnetischen Hysteresekurve, die in den meisten Fällen entgegengesetzt zur Feldkühlrichtung gerichtet ist. Dieses Phänomen wird als *Exchange-Bias* bezeichnet. Darüber hinaus führt die Kopplung beider magnetischer Schichten zu einer Erhöhung des Koerzitivfeldes verglichen mit dem reinen Ferromagneten.

Seit der Entdeckung dieses Effektes in den fünfziger Jahren des 20. Jahrhunderts durch W.H. Meiklejohn und C.P. Bean an Cobalt/Cobaltoxid-Partikeln [1] wurden zahlreiche Systeme entdeckt, die einen Exchange-Bias (EB) aufweisen und in ihren materialspezifischen magnetischen Eigenschaften untersucht. Hierbei können für CoO/Co-Systeme maximale Effekte von über H_{EB}=100 mT beobachtet werden. Für rein metallische Systeme ist die Kurvenverschiebung in der Regel geringer, für dünne ferromagnetische Schichten und tiefe Temperaturen sind dennoch Werte von über 50 mT erreichbar [2].

Mit der Beschreibung des Riesenmagnetowiderstandes [3, 4] (englisch: Giant Magneto Resistance, kurz GMR) und der späteren Verleihung des Nobelpreises an Peter Grünberg und Albert Fert wurden die Exchange-Bias–Systeme erneut in den Brennpunkt der Forschung gerückt. Die Verschiebung der Hysteresekurve und das erhöhte Koerzitivfeld eignen sich hervorragend dazu, die Magnetisierungsrichtung der AF/FM-Schicht gegen ein äußeres Magnetfeld aufrechtzuerhalten. Die andere, rein ferromagnetische Schicht des GMR-Systems folgt dem externen Feld und sorgt somit für eine jeweils parallele oder antiparallele Konfiguration der Magnetisierungen, wodurch schließlich der Widerstand des dazwischenliegenden unmagnetischen Leiters (z.B. Cu, Cr oder Ru) beeinflusst wird.

Der technische Einsatz solcher, auf verschiedenen Magnetwiderständen basierender Systeme in den Leseköpfen magnetischer Festplatten brachte somit die wohl häufigste und relevanteste technologische Anwendung von Exchange-Bias Systemen mit sich.

Mit Aufkommen der Spintronik, bei der sich Spin- und Ladungsfreiheitsgrade gegenseitig beeinflussen, beziehungsweise steuern können, erschlossen sich weitere Anwendungsmöglichkeiten für Exchange-Bias-Systeme, die sich aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften auch für den Einsatz in magnetoelektrischen Schaltelementen und Sensoren oder MRAMs eignen [5-8].

Neben den experimentellen Errungenschaften und technologischen Anwendungen wurden beginnend mit der Entdeckung des Exchange-Bias zahlreiche Modelle zu dessen theoretischer Beschreibung entwickelt.

Auch wenn der Effekt im Laufe der Zeit immer besser erforscht wurde und durch ausgeklügelte Theorien Teilaspekte mancher Modellsysteme quantitativ beschrieben werden können, existiert bis zum heutigen Tage keine umfassende und geschlossene quantitative Beschreibung auf mikroskopischer Ebene. Als ein gemeinsamer Konsens wird jedoch die Existenz von unkompensierten gepinnten Momenten angenommen, die sich wegen der lokal erhöhten Kristallanisotropie beim Feldkühlprozess bevorzugt an Defekten in der Kristallstruktur des Antiferromagneten ausbilden und zu einer Verschiebung der Hysteresekurve führen [9]. Diese Störungen können Fehlstellen der Gitterstruktur oder Korngrenzen sein, es existieren auch Modelle, die den EB mit Rauigkeiten der Grenzfläche in Verbindung bringen. Die Unregelmäßigkeiten in der Kristallstruktur führen zur Ausbildung von Domänen, in deren Wänden sich die gepinnten magnetischen Momente manifestieren können.

Die generelle Komplexität des Phänomens zeigt sich in der Bandbreite des EB und der Vergrößerung des Koerzitivfeldes, die auch für nominell gleiche Systeme empfindlich von der Präparationstechnik abhängen [2]. Diese offensichtliche Korrelation mit der Morphologie und der magnetischen Struktur führt zu erheblichen Schwierigkeiten in der Modellierung.

Zur Erforschung dieser Systeme werden neben Methoden zur Charakterisierung des makroskopischen oder lokalen Magnetisierungsverhaltens auch magnetisch sensitive Mikroskopiemethoden zur Visualisierung der Domänenstruktur verwendet. Für eine Untersuchung der auf atomarer Ebene ablaufenden Vorgänge, die letzten Endes auch für die makroskopischen magnetischen Probeneigenschaften maßgeblich sind, bietet die Röntgenabsorptionsspektroskopie durch das Phänomen des Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) eine Vielzahl von Möglichkeiten für die Analyse magnetischer Systeme. Da diese Methode sich die charakteristischen Bindungsenergien der am Absorptionsprozess beteiligten Elektronen zu Nutze macht, liegt einer ihrer größten Vorteile zunächst in der Selektivität auf verschiedene chemische Elemente, die durch eine energetische Trennung der resonanten Absorptionsprozesse, an denen der XMDC-Effekt auftritt, ermöglicht wird. Aus der Auswertung der dadurch erhaltenen XMCD-Differenzspektren lässt sich neben der relativen Orientierung der magnetischen Momente auch eine quantitative Trennung der Beiträge von magnetischem Spin- und Bahnmoment durch die Anwendung von Summenregeln erhalten. Damit bietet diese Methode hervorragende Voraussetzungen für die Untersuchung von Exchange-Bias-Systemen und wurde hier folgerichtig zu deren Analyse eingesetzt.

Da die Methode der Röntgenspektroskopie zwar äußerst nützlich für die Untersuchung magnetischer Proben ist, sich auf der anderen Seite aber auch als äußerst aufwändig in Ausführung und Auswertung erweist, wurde sie bislang nur selten zur Analyse von Exchange-Bias Systemen eingesetzt. Quantitative systematische Einflüsse der Probenstruktur auf magnetische Effekte, die sich auf atomarer

Ebene abspielen, wurden bislang nicht untersucht. Dies ist eines der wichtigsten Ziele dieser Arbeit. Dazu bedarf es einer akkuraten Probenpräparation und einer gründlichen Vorcharakterisierung der hergestellten Systeme sowie einer geeigneten Infrastruktur zur Durchführung und Auswertung der Röntgenabsorptionsstudien. Die Durchführung und vor allen Dingen die Ergebnisse dieser Arbeitsschritte an einem FeMn/Co-System sollen in der hier vorliegenden Dissertation präsentiert werden.

Diese Systeme eignen sich für diese Untersuchungen zum einen durch ihren signifikanten EB, der eine deutliche Abhängigkeit von der aktuellen Struktur/Morphologie aufweist. Zum anderen liegen alle L-Kantenenergien im weichen Röntgenbereich und sind zuverlässig mit den Summenregeln auswertbar.

Die Struktur dieser Arbeit betreffend folgt nach der Einleitung zunächst in Kapitel 4 eine Einführung der Grundlagen, beginnend mit dem Wachstum dünner Filme und den Grundlagen der Molekularstrahlepitaxie, die zur Herstellung der untersuchten Proben verwendet wurde (siehe 4.1). Anschließend daran soll eine Übersicht der verschiedenen magnetischen Wechselwirkungen gegeben und das Zustandekommen langreichweitiger magnetischer Ordnungen wie im Falle des Ferro- oder Antiferromagnetismus erklärt werden (siehe 4.2).

Ebenso wird das hier untersuchte Phänomen des Exchange-Bias in aller Ausführlichkeit behandelt und dabei eine Vielzahl von Modellen vorgestellt, die im Laufe der Jahre zur Erklärung dieser unidirektionalen Anisotropie herangezogen wurden (siehe 4.3).

Der Grundlagenteil endet mit einer Einführung der verwendeten Messmethoden sowie einer Erklärung der Auswertung der Röntgenabsorptionsspektroskopiemessungen (siehe Kapitel 5).

Der darauf folgende Experimentalteil beginnt mit der Vorstellung des Präparationsprozesses des hier untersuchten FeMn/Co-Systems mittels Molekularstrahlepitaxie (Abschnitt 6.1). Ziel der Präparation war die Herstellung sowohl einer geordneten kristallinen Struktur als auch von Grenzflächen mit geringer Rauigkeit auf einem stabilen und leicht zu bearbeitendem Substrat (hier MgO), um so die Interpretation der beobachteten Effekte zu erleichtern. Dieses Ziel wurde mit Hilfe zweier Pufferschichten (Pt und Cu) erreicht, außerdem wurde ein wohldefinierter und reproduzierbarer Wachstumsprozess etabliert.

Anschließend daran folgt eine ausführliche magnetometrische Analyse der hergestellten Probensysteme. Bei dieser wurde neben temperaturabhängigen Studien mittels supraleitender Quanteninterferenzmagnetometer (engl.: Superconducting Quantum Interference Device, kurz SQUID) unter anderem die auf dem magnetooptischen Kerr-Effekt (kurz MOKE) basierende FORC (First Order Reversal Curve)-Methode eingesetzt, um die magnetokristalline Anisotropie der Probensysteme detailliert zu beschreiben (siehe Kapitel 6.2).

Der letzte Teil der Arbeit besteht aus der Untersuchung der hergestellten FeMn/Co-Systeme mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (siehe 6.3). Hierbei wurden für alle L-Absorptionskanten der beteiligten Elemente Cobalt, Eisen und Mangan Messungen sowohl mit positiver als auch mit negativer Helizität durchgeführt, bei denen auch jeweils das angelegte Magnetfeld verändert wurde. Auf diese

Weise wurde für jede untersuchte Probe ein Satz aus vier Absorptionsmessungen erhalten, aus denen sich durch Differenzbildung die magnetischen Signale von unkompensierten rotierbaren und unkompensierten gepinnten Momenten erhalten lassen. Anhand der Spektren und der Differenzsignale wurde eine Summenregelanalyse für alle untersuchten Proben durchgeführt. Anschließend wurden durch gezieltes präparatives Ein- und Ausschalten des EB durch Veränderung des Antiferromagneten über eine gezielte Manipulation der Pufferschicht sowie durch Veränderung der Zusammensetzung des Antiferromagneten dessen Auswirkungen auf die magnetischen Momente des Antiferromagneten untersucht und charakterisiert. Mit einer Analyse des Flächenverhältnisses der verschiedenen Absorptionskanten (das sogenannte „Branching-Ratio“) der untersuchten Spektren wurden Rückschlüsse auf die in der Probe vorliegende Spin-Bahn-Kopplung und somit indirekt auf die Wechselwirkungen der magnetischen Eigenschaften mit der Kristallstruktur der Proben gewonnen.

Mit Hilfe dieser Analysemethoden konnte auf Basis der neugewonnenen Informationen über die unkompensierten rotierbaren Spin- und Bahnmomente in Fe und Mn, der Dicke der effektiven ferromagnetischen Schichten sowie der Spin-Bahn-Kopplungsstärke beider Elemente ein systemspezifisches Modell des Exchange-Bias für die untersuchten FeMn/Co-Proben gewonnen werden.

3.Summary

Magnetic thin films in all their wide specifications form a very important material class in the scientific community offering numerous research fields and technological applications.

One important subcategory within this group are exchange bias (EB) systems. They are made of a combination of an antiferromagnet with a ferromagnetic thin film, being cooled from a temperature between the ordering temperatures of both subsystems. The field cooling process results in a shift of the magnetic hysteresis loop, a so called unidirectional anisotropy, which is in the most cases antiparallel to the applied cooling field. The second consequence of the field cooling is an increased coercive field compared to the pure ferromagnet.

Since the discovery of the EB by W.H. Meiklejohn and C.P. Bean in the 1950's [1], a high number of systems exhibiting the unidirectional anisotropy have been discovered and investigated.

More than thirty years later, the discovery of the GMR-effect [3, 4] initialized a revival of the research on EB systems now being used in hard-disc read heads to pin the magnetization of the reference layer. In the last years, the rise of spintronics came along with new applications of EB systems in magneto-electric devices as sensors and actuators.

Besides the experimental achievements and technological applications a number of theoretical concepts have been developed to model the exchange bias. With some of these theories it was possible to describe the EB in a quantitative fashion; nevertheless there is still a lack of a microscopic description which could entirely explain the effect on a microscopic scale.

As a common consensus the creation of pinned uncompensated moments in the antiferromagnet during field cooling is assumed. The pinning is supposed to preferentially appear at sites with a disturbed crystalline surrounding such as grain boundaries or domain walls. These pinned uncompensated moments induce the unidirectional anisotropy in the magnetization reversal process.

X-ray absorption spectroscopy (XAS) is the perfect tool to investigate these microscopic processes. In the first instance the method is selective to elemental contributions separating them by different resonant energies of their absorption edges. Secondly, by using circular polarized light, the magnetization of a sample can be distinguished by the XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism) effect. In addition, the XMCD offers the possibility to distinguish the relative orientation of magnetic moments and to separate spin and orbital moments. This task is executed by the well-known sum rules and leads to valuable information about the detailed character of uncompensated magnetic moments in the investigated samples.

The aim of this work was a detailed investigation of the FeMn/Co exchange bias system, chosen because of its high coupling strength at the interface and the accessibility of all 2p→3d-absorption edges by soft X-rays.

The results of the experimental work will be summarized briefly in the following subchapters.

3.1. Sample preparation and structural characterization

The first chapter describes the sample preparation via molecular beam epitaxy on a stable substrate with appropriate crystalline properties. For this purpose, (100) oriented MgO was chosen due to its lattice constant relatively close to that of FeMn and due to its single cubic crystalline structure, fitting well to the face centered cubic structure of antiferromagnetic γ-FeMn. For the creation of a structure with low roughness and a long range crystalline ordering, the deposition of two additional buffer layers was necessary. The first layer, consisting of Pt, was deposited to adapt the lattice parameters of the substrate to those of the magnetic layers and to establish a growth mode with low roughness. By a temperature induced change in the crystalline orientation of the Pt layer from a (111) orientation at deposition temperatures around 670 K to a (100) orientation at growth temperatures higher than 900 K, the respective crystalline orientation could also be induced to the overlying films grown at room temperature. As a second buffer layer, a Cu film was grown on the platinum to induce the antiferromagnetic order to the subsequent FeMn film.

Investigations of the crystalline structure by diffraction methods were showing an ordered epitaxial growth of the (100) oriented system while the (111) oriented system exhibited four energetically degenerated sublattices resulting from the adaption to the substrates lattice structure. The thicknesses of all layers were optimized for the purpose of following X-ray absorption measurements; especially the ferromagnet was chosen to be very thin to increase the signal strength of the X-ray measurements as well as the strength of the Exchange-Bias.

To summarize the work done on sample preparation, a reproducible and well defined preparation process was established, including the possibilities to tune various parameters as layer thicknesses, layer compositions and also the crystalline properties of the deposited films and delivering the fundament for the experimental investigations summarized in the next chapters.

3.2. Magnetic characterization

After the sample preparation, both FeMn/Co systems were investigated by multiple methods to characterize their magnetic properties. At first, temperature dependent SQUID measurements reveal a higher coercive field of the (100) oriented system than for the (111) oriented system at room temperature. At low temperatures down to 50 K a stronger increase of both EB and coercivity was found for the (111) oriented system instead. This effect was attributed to the smaller crystallites in the (111) oriented system delivering a higher amount of grain boundaries where domain walls are preferentially located. When cooling the sample in a magnetic field, magnetic moments can pin at such

sites of increased crystalline anisotropy in a directed way. This formation of so called pinning centers finally leads to a higher EB.

The influence of the crystalline properties on both samples magnetic anisotropies was measured utilizing the magneto-optical Kerr effect (MOKE). Regarding these experiments, the FORC (First Order Reversal Curve) method, just recently adapted to the MOKE system, has to be mentioned. This method delivers access to all magnetic states of the investigated samples and therefore a detailed picture of internal distributions of coercive and interaction fields as it is the EB in this case. These measurements were supplemented by conventional hysteresis measurements for a full azimuthal sample rotation in the longitudinal mode and the transversal mode as well. For both sample types, these measurements were showing a rotation of the sample magnetization via the easy axis defined by the field cooling direction. The combination of these measurements with the azimuthal FORC studies showed a strong anisotropic behavior for the (100) sample type with distinct irreversibilities related to the crystalline easy axes.

The preferred path of the magnetization reversal via the easy axis given by the field cooling direction induced an asymmetry in the reversal process. Surprisingly, the magnetization reversal was found to be not only asymmetric towards a magnetization reversal but also towards the field cooling direction. This magnetic behavior could be explained by a non-parallel order of the easy axes of ferromagnet and antiferromagnet.

No strong contribution of the magnetocrystalline anisotropy could be found in the (111) oriented system which also explains the lower coercivity compared to the (100) oriented system. Instead of that these samples exhibited a much smoother and symmetric magnetization reversal process only asymmetric towards the orientation to the easy axis.

To conclude the results of the magnetic characterization, a stronger temperature dependence of the (111) oriented system was found by SQUID measurements related to the smaller grain size permitting the formation of a higher amount of pinned magnetic moments. On the other hand a higher crystalline anisotropy was discovered for the (100) oriented system explaining the higher coercivity of these samples and leading to distinct anisotropies of the magnetization reversal.

3.3. Results of the X-ray absorption measurements

Finally, the element specific magnetic contributions in the antiferromagnet were investigated by X-ray absorption spectroscopy measurements. These experiments were performed with circular polarized X-rays and both in negative and positive magnetic saturation to utilize the XMCD effect and to determine the contributions of the pinned and the rotatable part of the uncompensated magnetiza-

tion. The absorption was measured in the surface-sensitive total electron yield mode (TEY) as well as in the bulk sensitive total fluorescence yield mode (TFY).

As a result, the vast majority of the uncompensated rotatable moments was found to be localized close to the interface as shown by the disappearing difference signal for measurements in the more depth-sensitive TFY mode.

Uncompensated rotatable moments were found both at the Mn and at the Fe edge. The existence of a substantial difference signal at the manganese edge was unexpected since earlier studies on similar systems didn't find a remarkable contribution from Mn.

As element specific hysteresis measurements were showing, the uncompensated magnetic moments of all three elements are strongly coupled to each other.

The sum rule analysis brought the result that the orbital contribution to the uncompensated moments in the antiferromagnet is highly increased compared to bulk samples.

As a second step, the antiferromagnet was manipulated by varying the buffer layer thickness and by changing its composition. Both variations were leading to a reduced exchange-bias while the coercive field was constant in case of an increased Mn percentage. For a reduction of the Cu thickness, the coercive field even increased.

The effect of these variations was also investigated by X-ray absorption and the results were compared to those obtained from the "conventional" samples.

In the weaker biased samples, the amount of uncompensated rotatable moments increased. This effect was recognized at both the Fe and the Mn edge but found to be stronger for Fe. Thus, the reduction of the unidirectional anisotropy is connected to an increase of rotatable moments while the crystalline anisotropy is not strongly affected as can be seen by the coercive fields not being influenced by changing the properties of the antiferromagnetic layer.

In conclusion, the reduction of antiferromagnetic ordering releases a part of the magnetization. These magnetic moments rotate in an uncompensated way parallel to the magnetization of the ferromagnet.

To derive further relations of the magnetic properties with the crystalline structure and to investigate also the bulk of the AF, the strength of the spin–orbit coupling was estimated by analyzing the branching ratio of the measured spectra.

Generally, a higher value of spin-orbit-coupling (SOC) for Mn was found in comparison to Fe, showing the higher contribution of orbital moments and therefore a stronger coupling of the Mn magnetic moments to the lattice. Therefore, this discovery is suited to explain the higher amount of rotatable Fe moments when releasing the antiferromagnet. Finally a schematic model for the FeMn/Co system was elaborated giving a description of a potential mechanism of exchange-bias in the investigated samples.

3.4. Outlook and Summary

Starting from the sample preparation followed by the structural and magnetic characterization and ending with the analysis of the X-ray absorption measurements, a broad and detailed overview about the investigated FeMn/Co system was elaborated. The samples could be deposited by MBE in two different crystalline orientations which were influencing the magnetic properties on a macroscopic scale as found by SQUID and MOKE. A detailed quantitative analysis of the magnetic properties on an atomic scale by X-ray absorption techniques could deliver a clear picture of the interface related processes in the antiferromagnet leading to a specific model of the element selective mechanisms governing the EB phenomenon in the FeMn/Co system.

Nevertheless, there are still a couple of questions not answered so far. One of these challenges is the investigation of the temperature dependency of the uncompensated magnetization by X-ray absorption methods. This topic will be treated in the PhD thesis of Patrick Audehm. In addition, the ERNSt reflectometer offers the possibility to perform X-ray reflectivity measurements, suitable for gaining a complete magnetic depth profile of the investigated samples.

A study of such reflectivity measurements, taken at resonant and non-resonant energies is suited to deliver a detailed picture of the magnetic depth profile. This includes an accurate determination of the location of uncompensated magnetic moments, either pinned or rotatable.

4. Grundlagen

Vor der Präsentation der wissenschaftlichen Ergebnisse dieser Arbeit sollen in diesem Kapitel zunächst die zugrundeliegenden theoretischen Erkenntnisse vorgestellt werden. Da die Schichtherstellung mittels Molekularstrahlepitaxie am Beginn der Arbeit stand, soll mit einer Einführung in das Wachstum dünner Schichten begonnen werden (Kapitel 4.1). Dieses Kapitel beinhaltet ebenfalls eine kurze Beschreibung der verwendeten Anlage und der dort vorhandenen Möglichkeiten zur strukturellen Schichtcharakterisierung.

Der darauf folgende Teil (Kapitel 4.2) soll eine Einführung in die Theorie des Magnetismus geben, insbesondere werden hier die wichtigsten Wechselwirkungen vorgestellt, die zum Auftreten von magnetischen Ordnungsphänomenen führen und diese beeinflussen. Außerdem soll eine Einführung in das Stoner-Wohlfarth Modell gegeben werden, da dieses das wichtigste Modell zur Beschreibung des magnetischen Verhaltens der hier untersuchten Exchange-Bias-Systeme darstellt.

Das Phänomen des Exchange-Bias oder der unidirektionalen Anisotropie wird daran anschließend ausführlich behandelt und eine Übersicht über die Vielzahl der zu seiner Beschreibung verwendeten theoretischen Modelle gegeben (Kapitel 4.3). Dieses Kapitel endet mit einer kurzen Einführung verschiedener Besonderheiten von Exchange-Bias-Systemen; hier seien der Trainingseffekt, das Konzept der Blocking-Temperatur sowie das Auftreten von asymmetrischen Magnetisierungsverläufen genannt, die alle mehr oder weniger im Rahmen der zuvor präsentierten Modelle erklärt werden können und auch in dieser Arbeit eine Rolle spielen.

4.1. Wachstum dünner Schichten – Einführung in die Molekularstrahlepitaxie

Bei der Herstellung dünner Schichten handelt es sich um einen äußerst wichtigen Teilbereich naturwissenschaftlicher Forschungen. Wie bei fast allen Festkörpersystemen hängen die makroskopischen Eigenschaften empfindlich von der Morphologie und Mikrostruktur der Proben ab. Mit abnehmender Schichtdicke spielen Grenzflächen zwischen Probenbereichen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften eine immer wichtigere Rolle. Zur Präparation und Charakterisierung solcher Grenzflächen steht eine Vielzahl wissenschaftlicher Methoden zur Verfügung, deren individuelle Verwendung von der konkreten Anwendung abhängt, die aber zusammen ein umfassendes Bild der physikalischen Eigenschaften eines Dünnschichtsystems ergeben können. Der Präparationsprozess des metallischen Exchange-Bias-Systems FeMn/Co bildet auch das Fundament dieser Arbeit und der darin gezeigten Messungen und Analysen. Aus diesem Grunde werden zunächst die Grundlagen des Wachstums dünner Schichten, die Einflüsse der verschiedenen Systemparameter auf die Eigenschaften der

Schichtstruktur sowie nicht zuletzt die in dieser Arbeit verwendete Technik der Molekularstrahlepitaxie eingeführt.

4.1.1. Die Struktur dünner Filme, Oberflächen und Grenzflächen

Der genaue Ablauf des Wachstums dünner Schichten hängt stark von der Beschaffenheit des verwendeten Substrates sowie des zu verdampfenden Materials, aber ebenso auch von thermodynamischen Variablen wie Temperatur und Druck ab.

Die Entstehung eines dünnen Films wird allgemein durch einen Phasenübergang von der gasförmigen in die feste Phase beschrieben, der zunächst aus einer Keimbildung auf einem Substrat besteht, welche unter geeigneten Voraussetzungen schließlich in den Wachstumsprozess einer Schicht übergeht.

Die erste Phase der Schichtentstehung, die sogenannte Nukleationsphase, beginnt mit dem Auftreffen und Kondensieren der ersten Gasmoleküle auf dem Substrat. Bei einer ausreichend hohen Auftreffrate bilden sich immer noch hochgradig mobile Anhäufungen von Molekülen sowie Inseln. Die Größe der Inseln nimmt mit fortwährender Bedampfung zu, bis es zu einem Zusammenwachsen und der Bildung eines geschlossenen Filmes kommt.

Je nach Beschaffenheit von Substrat und aufgedampftem Material lassen sich drei verschiedene Wachstumsmechanismen unterscheiden:

- Im Falle eines *Schichtwachstums (Layer-by-Layer oder Frank–van der Merve-Wachstum)* ist die Wechselwirkung zwischen Substrat und den Atomen der Schicht größer als zwischen den aufgedampften Atomen untereinander. Dies führt dazu, dass das Wachstum der oberen Schicht erst dann beginnt, wenn das der unteren vollständig abgeschlossen ist. Für den Fall, dass die Bindungsenergie mit jeder neuen Schicht abnimmt und sich dem Volumenwert annähert, wird das Schichtwachstum aufrechterhalten. Dieses Verhalten tritt typischerweise beim Wachstum von Oxiden auf oxidischen Substraten sowie bei Halbleitersystemen wie GaAs auf.
- Ist hingegen die Wechselwirkung der Schichtatome untereinander deutlich höher als ihre Wechselwirkung mit dem Substrat, so kommt es zu einem *Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum)*. Hierbei formen die kondensierten Atome dreidimensionale Inseln, ein typisches Beispiel sind Metalle auf Oxiden oder Halogeniden.
- Den Übergang zwischen diesen beiden Extremformen des Wachstums stellt das *Stranski-Krastanov-Wachstum* dar, bei dem es sich um ein gemischtes Wachstum von geschlossenen Lagen und Inseln handelt. Hier bilden sich nach anfänglichem Schichtwachstum plötzlich Inseln. Die Ursache dafür liegt in einer Veränderung der Oberflächenspannung mit zunehmender Bedeckung [10]. Dies kann beispielsweise durch eine Gitteranpassung des aufwachsenden Filmes an das Substrat geschehen. Das Stranski-Krastanov-Wachstum ist häufig in rein metallischen sowie Metal-Halbleiter-Systemen zu beobachten.

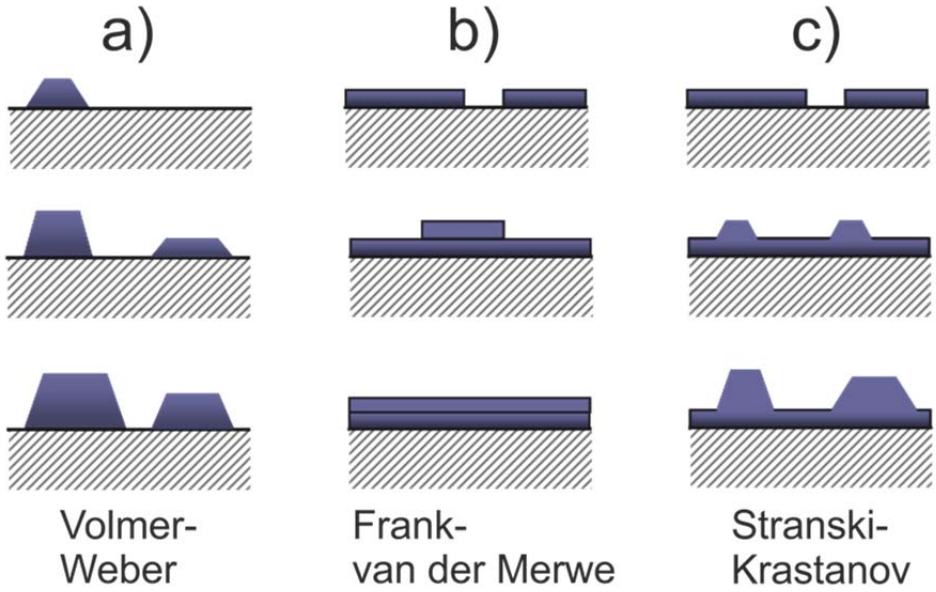

Abbildung 4-1: Verschiedene Wachstumsmoden dünner Filme. a) Das Volmer-Weber- oder Inselwachstum entsteht bei schwacher Wechselwirkung des aufwachsenden Films mit dem Substrat. b) Bei starker Wechselwirkung zwischen Film und Substrat entsteht ein Schichtwachstum (Frank-van der Merwe-Wachstum). c) Das Stranski-Krastanov Wachstum stellt eine Mischform der Wachstumsformen dar und entsteht, wenn sich nach Bedeckung des Substrates mit wenigen Atomlagen die Oberflächenspannungen ändern.

Eine formale Abgrenzung dieser drei Wachstumsformen lässt sich durch eine Betrachtung der heterogenen Nukleation eines dünnen Filmes auf einem flachen Substrat erzielen [10].

Die Kondensation wird durch eine Änderung der freien Energie ΔG des Gesamtsystems unter Berücksichtigung der auftretenden Oberflächenspannungen γ (die Indizes *g,f* und *s* bezeichnen jeweils Gasphase, Film und Substrat) sowie der Systemdimensionen *r* beschrieben und ist in Abbildung 4-2 dargestellt [10].

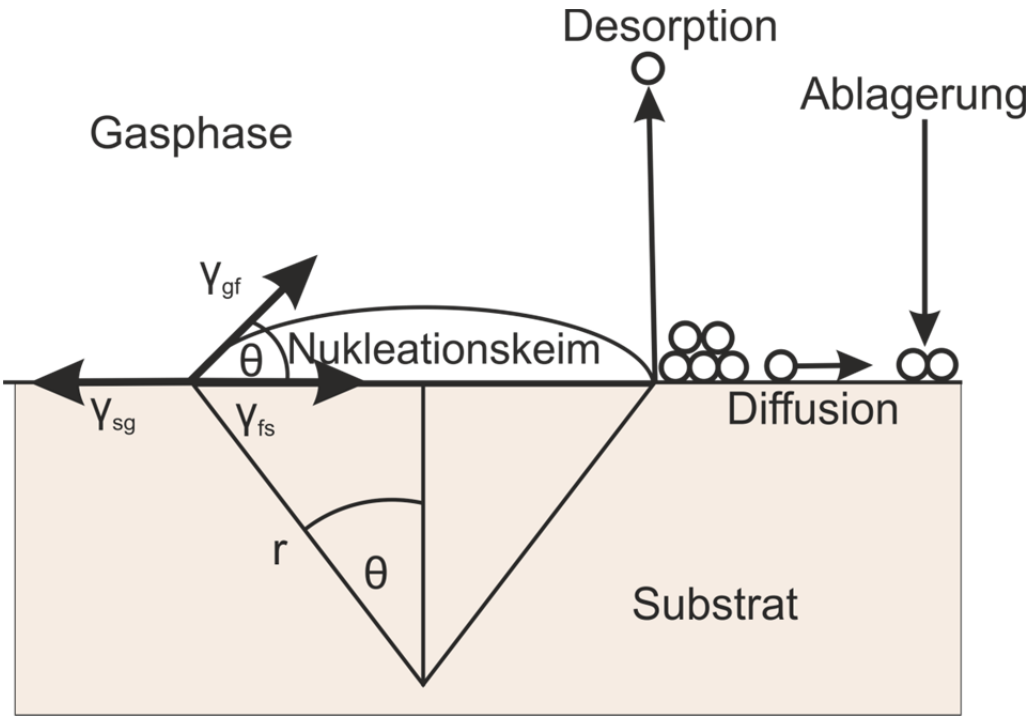

Abbildung 4-2: Schema der grundlegenden Prozesse an der Substratoberfläche während der Schichtdeposition. Die verschiedenen Oberflächenspannungen sind durch die Koeffizienten γ gekennzeichnet. θ beschreibt den Kontaktwinkel des Nukleationskeimes (nach [10]).

(4.1) $$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_V + a_1 r^2 \gamma_{gf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sg}$$

Die Kondensationsreaktion wird von der Änderung der chemischen freien Energie ΔG_V bestimmt. Die Nukleation aus der Gasphase bedarf einer Abnahme der freien Energie, also muss $\Delta G_V < 0$ gelten. Die Koeffizienten $a_{1,2,3}$ beschreiben die unterschiedlichen Geometriefaktoren der gekrümmten Filmoberfläche (a_1), der kreisförmigen bedeckten Fläche des Substrates (a_2) sowie des Filmvolumens (a_3). Die genaue Form dieser Konstanten ist in [10] zu finden.

Unter Berücksichtigung des mechanischen Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Grenzflächenspannungen in (4.1) erhält man *Young's Gleichung* [11]:

(4.2) $$\gamma_{sg} = \gamma_{fs} + \gamma_{gf} \cos\theta$$

Diese Gleichung stellt eine Relation zwischen dem Kontaktwinkel θ und den Oberflächeneigenschaften der beteiligten Materialien dar und die Art des Wachstums kann über (4.2) bestimmt werden. Für Inselwachstum gilt zunächst $\theta > 0$ und somit

(4.3) $$\gamma_{sg} < \gamma_{fs} + \gamma_{gf} .$$

Ein Wachstum in einzelnen Schichten wird durch einen Kontaktwinkel $\theta = 0$ beschrieben und führt zu der Beziehung

(4.4) $$\gamma_{sg} = \gamma_{fs} + \gamma_{gf} .$$

Für gemischtes Wachstum (Stranski-Krastanov-Wachstum) gilt

(4.5) $$\gamma_{sg} > \gamma_{fs} + \gamma_{gf} .$$

Das Entstehen neuer Grenzflächen impliziert eine Zunahme der freien Energie. Die Abnahme der Grenzfläche zwischen Substrat und Gasphase hingegen führt zu einer Abnahme der Energie und einem negativen Beitrag zu ΔG. Durch Differenzierung von (4.1) lässt sich ein kritischer Radius r_k der Keimbildung ermitteln, es gilt

(4.6) $$r_k = \frac{-2(a_1\gamma_{gf} + a_2\gamma_{fs} - a_2\gamma_{sg})}{3a_3\Delta G_V}$$

Die zugehörige Änderung der freien Energie am kritischen Radius beträgt

(4.7) $$\Delta G_k = \frac{4(a_1\gamma_{gf} + a_2\gamma_{fs} - a_2\gamma_{sg})^3}{27a_3^2\Delta G_V^2}$$

Ein Agglomerat aus kondensierten Teilchen, welches kleiner als r_k ist, löst sich also nach einiger Zeit auf, sofern nicht durch Hinzukommen weiteren Kondensats die kritische Größe überschritten wird und ein kontinuierliches Schichtwachstum eintritt.

Die Gleichung (4.6) bestimmt somit, ab welchem kritischen Radius ein Schichtwachstum stattfinden kann, während (4.7) eine Energiebarriere darstellt, die dafür zu überwinden ist [12]. Schematisch ist diese Beziehung in Abbildung 4-3 dargestellt.

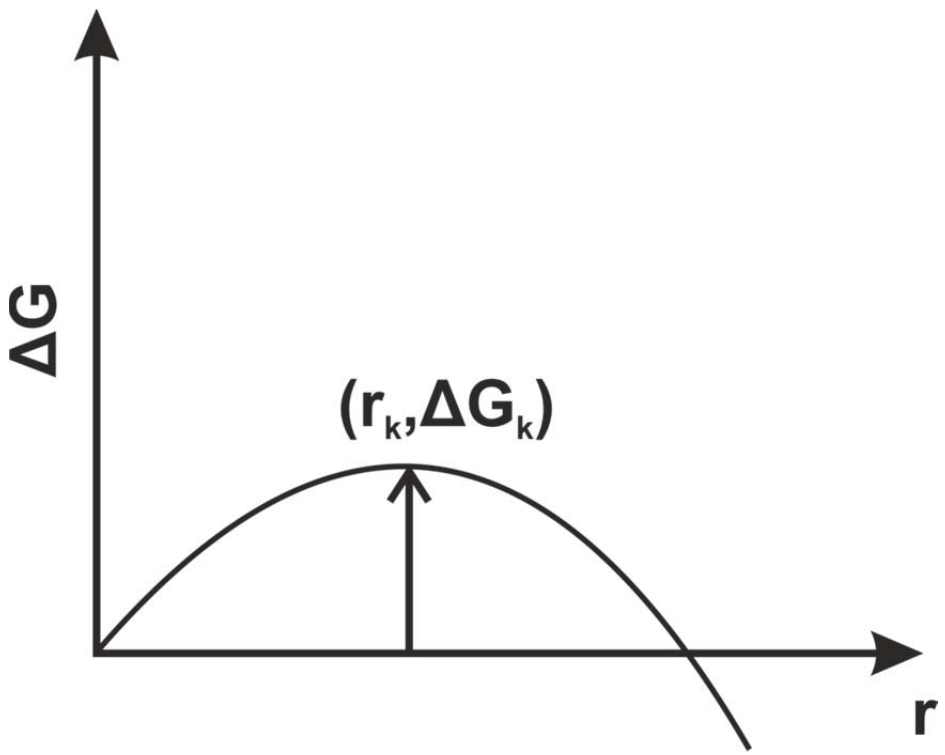

Abbildung 4-3: Änderung der freien Energie in Abhängigkeit der Keimgröße. Um Schichtwachstum zu ermöglichen, muss die Energiebarriere ΔG_k überwunden werden. r_k gibt die kritische Keimgröße an (nach [10]).

In (4.1) lassen sich noch weitere Energiebeiträge mit einbeziehen, wie sie zum Beispiel durch eine Gitterfehlanpassung zwischen Film und Substrat verursacht werden können (siehe [10]). Ebenso lassen sich dadurch Einflüsse eines unebenen Substrates wie zum Beispiel Stufen oder Fehlstellen sowie chemische und elektrostatische Einflüsse auf das Schichtwachstum berücksichtigen.

Um zu beschreiben, wie viele Nukleationskeime mit einer Ausdehnung oberhalb des kritischen Radius sich pro Zeiteinheit auf einem Substrat bilden, wird der Begriff der Nukleationsrate verwendet.

Das Wachstum der einzelnen Keime geschieht durch das Auftreffen von Atomen auf das Substrat, die dort für eine gewisse Zeit gebunden bleiben, über Diffusionsmechanismen an der Oberfläche bewegen und letztlich eingefangen werden.

Die unterschiedlichen Prozesse, denen ein auf eine Substratoberfläche auftreffendes Teilchen unterliegt, sind bereits in Abbildung 4-2 dargestellt und beeinflussen den Wachstumsprozess wie folgt.

Nach der Kondensation aus der Gasphase kann das Teilchen, genügend Energie vorausgesetzt, direkt wieder desorbieren oder aber entlang der Oberfläche diffundieren. Während des Diffusionsprozesses kann es zu einer Adsorption des Teilchens an bereits bestehenden Keimen kommen, die Wahrscheinlichkeit hierfür ist aufgrund der lokal höheren Bindungsenergie durch eine größere Anzahl von Bindungsmöglichkeiten besonders an Stufen oder Defekten der Oberflächenstruktur erhöht, da dort die potentielle Energie, die für das erneute Abdampfen zu überwinden ist, heraufgesetzt ist.

Die Nukleationsrate ΔN ergibt sich letztendlich zu

(4.8) $$\Delta N = A_k \frac{PN_A}{\sqrt{2\pi MRT_S}} n_s \exp\left(\frac{E_{Des} - E_O - \Delta G_k}{kT_S}\right),$$

und beinhaltet den Gasdruck *P*, das Molekulargewicht *M*, die Gaskonstante R die Boltzmann-Konstante *k* sowie die Substrattemperatur T_S. A_k beschreibt die kritische Keimgröße, die sich aus dem Kontaktwinkel θ und dem kritischen Radius r_k berechnen lässt, n_s die Dichte von Nukleationsplätzen, E_{Des} die Aktivierungsenergie für Desorption und E_O die Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion.

Sämtliche, die Keimbildung und das Schichtwachstum beeinflussende Prozesse wie Adsorption, Desorption und Oberflächen- sowie Volumendiffusion weisen eine exponentielle Abhängigkeit von der Substrattemperatur auf, was diesen Parameter neben der Depositionsrate zu einer wesentlichen Größe im Wachstumsprozess macht. Unter Hinzunahme des kritischen Radius (4.6) und der kritischen freien Energie (4.7) lassen sich folgende vier Ungleichungen aufstellen, die die Abhängigkeit des Depositionsprozesses von Temperatur und Auftreffrate

(4.9) $$R_{dep} = \frac{P}{\sqrt{2\pi MkT_Q}}$$

beschreiben (T_Q ist die Quellentemperatur) [10].

(4.10) $$\begin{aligned} &(\partial r_k / \partial T)_{R_{dep}} > 0, \\ &(\partial G_k / \partial T)_{R_{dep}} > 0, \\ &(\partial r_k / \partial R_{dep})_T < 0, \\ &(\partial G_k / \partial R_{dep})_T < 0 \end{aligned}$$

Diese Formeln (4.10) implizieren folgende Eigenschaften des Wachstumsprozesses.

- Eine höhere Substrattemperatur führt zu einer Erhöhung des kritischen Radius. Die diskontinuierliche Inselstruktur zu Beginn des Wachstums bedeckt für höhere Temperaturen einen größeren Teil des Substrates
- Die zweite Ungleichung sagt eine Erhöhung der Nukleationsbarriere für steigende Substrattemperaturen voraus. Somit erfolgt die Bildung eines kontinuierlichen Filmes bei erhöhten Temperaturen langsamer.
- Eine Erhöhung der Depositionsrate senkt die durchschnittliche Größe der Inseln
- Ebenso erhöht sich die Keimbildungsrate mit steigender Depositionsrate, somit erfolgt die Bildung einer kontinuierlichen Schicht bereits bei niedrigeren Schichtdicken.
- Verknüpft man diese Erkenntnisse nun mit der resultierenden Kristallstruktur, so gehen ein erhöhter kritischer Radius beziehungsweise eine erhöhte kritische freie Energie mit der Bildung größerer Kristallite bis hin zu einkristallinen Schichten einher. Dieser Vorgang wird durch erhöhte Substrattemperaturen und eine niedrige Depositionsrate unterstützt.

- Das Herstellen einer Probe bei niedrigen Temperaturen und mit erhöhter Aufdampfrate sollte hingegen zu ausgeprägt polykristallinen Schichten führen.

Die dadurch entstehenden unterschiedlichen Ausprägungen des Schichtwachstums werden schematisch in Abbildung 4-5 dargestellt.

Eine Beschreibung des Wachstumsvorgangs durch experimentell besser zugängliche Parameter als in (4.8) kann durch eine atomistische Herangehensweise an die Berechnung der Nukleationsraten erhalten werden. Nach Walton et al. [13] ergibt sich folgende Form für die kritische Nukleationsrate N_k:

(4.11) $$\Delta N_k = R_{dep} a_0^2 n_s \left(\frac{R_{dep}}{\nu n_0} \right)^{i_k} \exp\left(\frac{(i_k + 1)E_{des} - E_S + E_{i_k}}{kT} \right)$$

mit der kritischen Clustergröße i_k, der Dichte der Adsorptionsplätze n_0, der Atomgröße a_0 und den Aktivierungsenergien E_{des} für die Desorption, E_S für die Oberflächendiffusion sowie der kritischen Dissoziierungsenergie E_{i_k}, die in dieser Darstellung die kritische freie Energie ersetzt.

Eine Darstellung über die schwer zugänglichen Oberflächenspannungen γ und Kontaktwinkel θ wird dadurch vermieden.

Diese Gleichung impliziert eine thermisch aktivierte Nukleationsrate, deren Aktivierungsenergie von der kritischen Clustergröße i_k abhängt. Beobachtungen ergeben für niedrige Temperaturen eine quadratische Abhängigkeit der Nukleationsrate von der Depositionsrate, also einen Wert von $i_k = 1$. Ab einer kritische Temperatur treten Größenänderungen der Keime sowie Änderungen der Wachstumsorientierung auf, der Übergang von $i_k = 1$ zu $i_k = 2$ lässt sich als der Übergang von einatomaren Wachstumskeimen zu einem epitaktischen Schichtwachstum interpretieren [10].

Um eine flache Schichtstruktur zu erreichen, müssen auftreffende Atome durch Oberflächendiffusion die Ränder der bereits aufgewachsenen Schicht erreichen, bevor weitere Atome an ihnen nukleieren und es zu einer Inselbildung kommt.

Unabhängig vom Material führt ein Oberflächendiffusionskoeffizient $D_O > 10^{-8}\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$ auf einen optimalen Temperaturbereich für epitaktisches Wachstum, beginnend bei einer Temperatur T_e [14] der je nach Materialklasse unterschiedliche Werte annehmen kann. Wie aus Abbildung 4-4 zu entnehmen ist, beträgt T_e im Verhältnis zur Schmelztemperatur T_m:

(4.12) $T_e \approx 0{,}5\, T_m$ für Halbleiter,

(4.13) $T_e \approx 0{,}3\, T_m$ für Metalle (für Fe also ca. 550 K), sowie

(4.14) $T_e \approx 0{,}1\, T_m$ für Alkalihalogenide.

Wie in Abbildung 4-4 zu sehen, beeinflusst die Substrattemperatur stark die Struktur der entstehenden Kristallite, welche sich in vier unterschiedliche Zonen einteilen lässt [15].

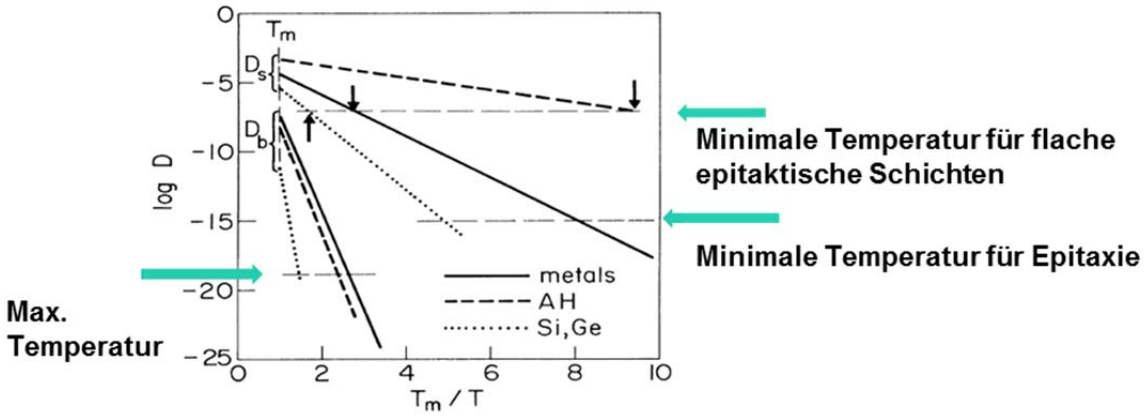

Abbildung 4-4: Oberflächen- und Volumendiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Schmelz- und Substrattemperaturen [14].

Für Metalle findet sich bei $T / T_m < 0,2$ (Zone 1) ein äquiaxiales Gefüge mit Korngrößen unterhalb von 200 Å. Für Temperaturen im Bereich $0,2 < T / T_m < 0,3$ (Zone T) finden sich bereits mehr als 500 Å große Körner. Eine weitere Temperaturerhöhung auf $T / T_m > 0,37$ führt zum Einsetzen granularer Epitaxie und lässt die entstehenden Kristallite in eine säulenartige Struktur übergehen (Zone 2). Weitere Temperaturerhöhungen führen zu einer lateralen Ausdehnung der Kristallite, deren Größe nun die Schichtdicke übersteigt (Zone 3). Das Auftreten der unterschiedlichen Zonen kann durch eine mit steigender Temperatur zunehmende Mobilität der Korngrenzen (zunehmende Volumendiffusion) während des Wachstumsprozesses erklärt werden.

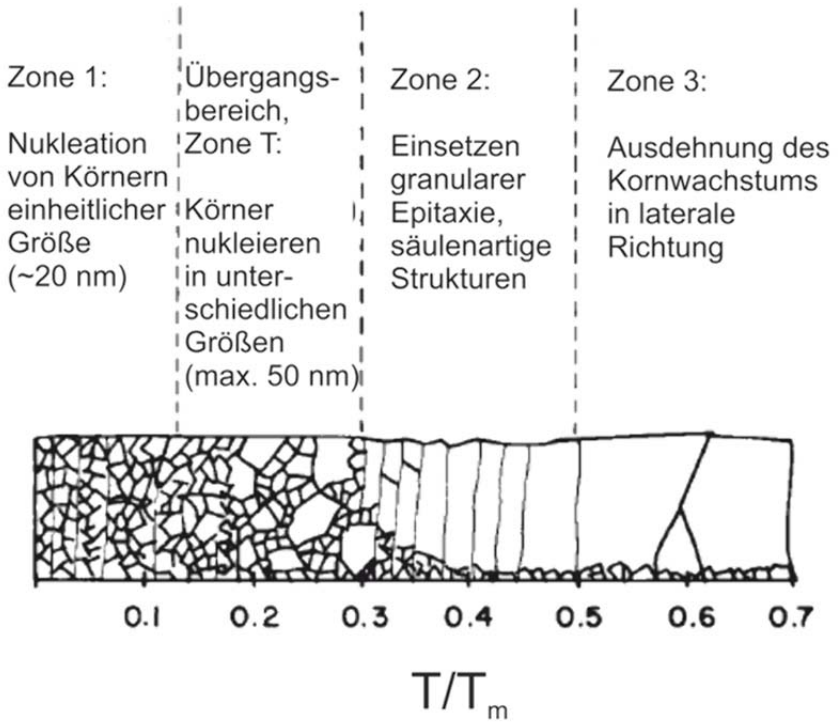

Abbildung 4-5: Temperaturabhängige Unterteilung verschiedener Wachstumsformen [15]. Für niedrige Substrattemperaturen ist ein Wachstum von gering ausgedehnten Körnern zu beobachten, welches für eine Erhöhung der Substrattemperatur in ein säulenartiges Wachstum übergeht. Die laterale Ausdehnung der Körner steigt mit weiterer Temperaturerhöhung.

4.1.2. Epitaktisches Schichtwachstum – Terminologie und Charakteristika

Der Begriff Epitaxie (aus dem griechischen „epi"-über sowie „taxis" – ordnen, ausrichten) bezeichnet eine Form des Kristallwachstums, die zu ausgeprägter Bildung von Einkristallen auf einer kristallinen Unterlage führt. Bestehen Substrat und die aufgebrachte Schicht aus identischem Material, so spricht man von *„Homoepitaxie"* während eine Kombination aus unterschiedlichen Materialien als *„Heteroepitaxie"* bezeichnet wird.

Während im Falle der Homoepitaxie aufgrund identischer Gitterparameter keine Verspannungen auftreten, ist für die Heteroepitaxie das Gegenteil der Fall. Die notwendigen Gitteranpassungen erfolgen über verschiedene Mechanismen, die im Folgenden beschrieben werden sollen.

Für Unterschiede der Gitterkonstanten im niedrigen Prozentbereich sind in der Grenzflächenstruktur kaum Unterschiede zur Homoepitaxie festzustellen, ein *kommensurates* Wachstum tritt auf. Ist der Unterschied jedoch größer, kommt es zum Auftreten von Spannungen in der Kristallstruktur.

Oft findet ein sogenanntes *pseudomorphes* Wachstum der ersten Lagen statt, d.h. die Atomabstände des aufgedampften Filmes in der Grenzflächenebene entsprechen denen des Substrates, die Abstände senkrecht dazu hingegen nicht.

Steigen die Spannungen in der Schicht zu sehr an, so findet eine Entspannung des Kristallgitters über die Bildung von Fehlstellen statt. Diese Form des Wachstums wird als *inkommensurat* bezeichnet. Oft

entspannt sich ein Metallfilm abhängig von seinen Elastizitätseigenschaften erst ab einer kritischen Dicke, theoretische Beschreibungen dazu finden sich zum Beispiel in [16-18].
Eine Darstellung der unterschiedlichen Anpassungen des Kristallgitters einer Schicht an das des Substrates werden in Abbildung 4-6 gezeigt.

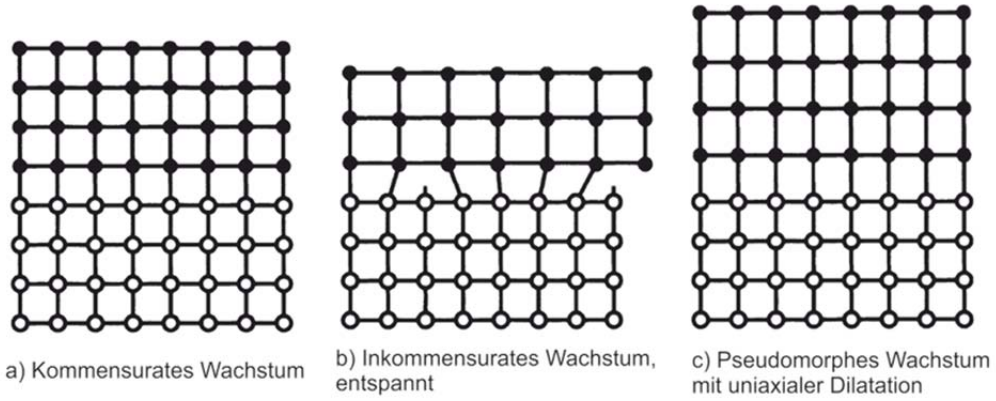

Abbildung 4-6: Verschiedene Möglichkeiten der Gitteranpassung bei heteroepitaktischen Schichten. a) Für äußerst geringe Unterschiede der Gitterkonstanten sind kaum Unterschiede zur Homoepitaxie festzustellen, es tritt kommensurates Wachstum auf. b) Beim inkommensuraten Wachstum kommt es zur Anpassung der unterschiedlichen Gitter durch Fehlstellenbildung. c) Das pseudomorphe Wachstum zeichnet sich durch ungleiche Gitterparameter parallel zur Schichtebene und senkrecht dazu aus [19].

Um solche Störungen der Kristallstruktur zu vermeiden und das Schichtwachstum auf die gewünschte Weise ablaufen zu lassen, bedient man sich sogenannter Pufferschichten, die einen sanfteren Übergang zwischen Substrat und dünner Schicht schaffen und die auftretenden Gitterspannungen reduzieren, so wie es zum Beispiel in Abbildung 4-7 der Fall ist, wo eine im Verlauf dieser Arbeit hergestellte Probe gezeigt wird (vgl. Kapitel 6.1). Der Unterschied der Gitterkonstanten des MgO-Substrates und der FeMn-Lage wird dort durch eine Pufferschicht aus Platin ausgeglichen.

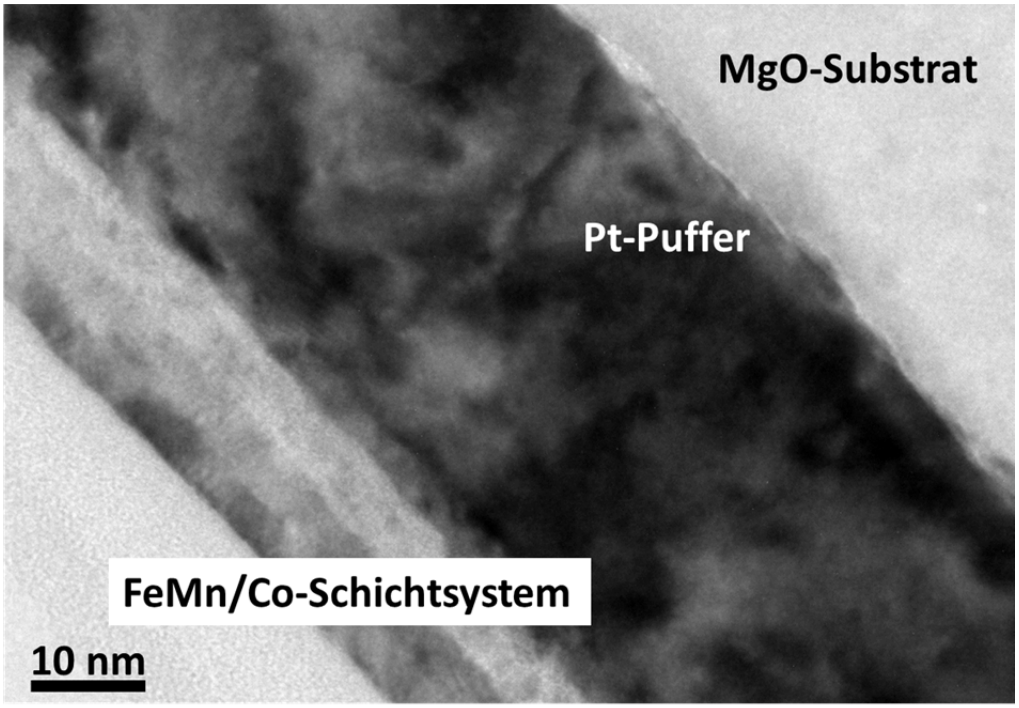

Abbildung 4-7: HrTEM-Aufnahme einer Pt-Pufferschicht auf einem MgO-Substrat. Die unterschiedlichen Gitterkonstanten von Substrat und Schichtsystem bedingen eine Anpassung des Schichtgitters, die durch die Pufferschicht gewährleistet ist.

4.1.3. Technische Grundlagen der Molekularstrahlepitaxie

Bedingt durch die Vielzahl an unterschiedlichen Anforderungen an die Herstellung dünner Schichten wurden diverse, sich verschiedene physikalische oder chemische Prozesse zunutze machende Verfahren entwickelt. Sie alle besitzen Alleinstellungsmerkmale, die sie für spezifische Anwendungen in Grundlagenforschung und Industrie interessant machen. Als Beispiele für oft verwendete, auf physikalischen Prinzipien beruhenden Methoden seien hier die Molekularstrahlepitaxie, die Kathodenzerstäubung (oft engl.: „Sputtern“) und das Laserstrahlverdampfen (engl.: Pulsed Laser Deposition, kurz PLD) genannt.

Beim Sputtern, das hier, wie später noch sehen sein wird (siehe Kapitel 6.1), für die Herstellung der Pt-Pufferschicht verwendet wurde[1], handelt es sich um eine Methode der Probenherstellung, bei der Atome eines Festkörpers durch Ionenbeschuss in die gasförmige Phase übergehen und anschließend auf einem Substrat kondensieren können. Die verwendeten Ionen stammen in der Regel von Edelgasen (hier Argon). Die Ionisation der Edelgasatome kann auf verschiedene Arten geschehen, in der verwendeten Anlage (siehe Abbildung 4-8) wird ein hochfrequentes Wechselfeld zur Erzeugung des Plasmas verwendet. Der entstehende Ionenstrahl wird auf ein Target aus dem gewünschten Material

[1] Dies geschah, da keine ausreichende Anzahl an Verdampferplätzen in der MBE zur Verfügung stand.

gelenkt, aus dem die herzustellende Schicht bestehen soll. Mit dieser Methode ist eine gute Kontrolle der Schichtdicke erreichbar, einkristalline Schichten wie im Falle der Molekularstrahlepitaxie lassen sich mit dieser Methode jedoch nur äußerst schwierig herstellen, die Orientierung der aufwachsenden Körner ist nahezu beliebig [10].

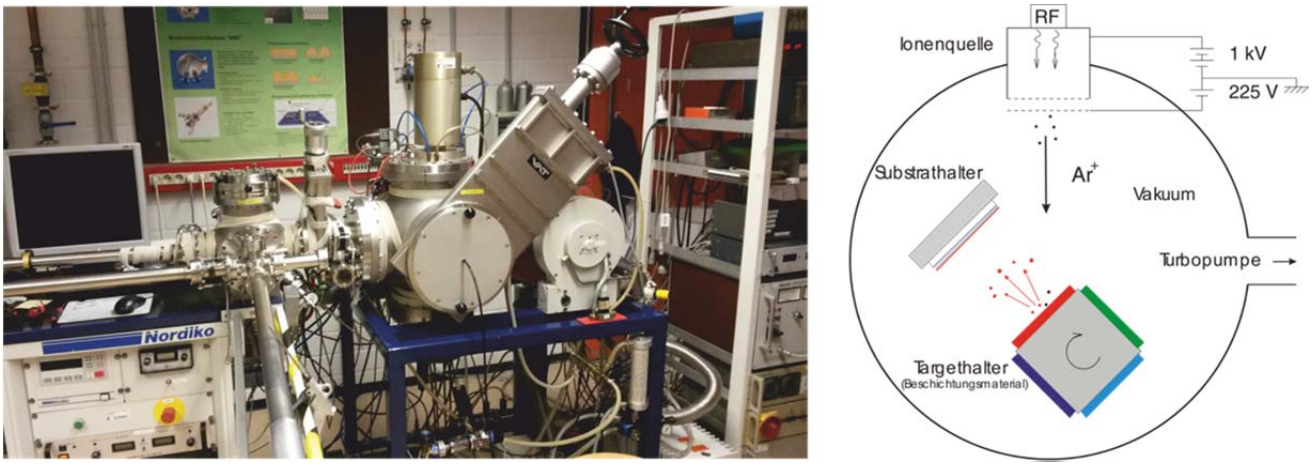

Abbildung 4-8: Bild der Sputteranlage am MPI-IS und Schema der Herstellungsmethode. Das in einer Hochfrequenzquelle erzeugte Plasma wird auf das Target gerichtet, von wo das gewünschte Material verdampft wird und auf dem Substrat kondensiert.

Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Präparationsmethode ist jedoch die Molekularstrahlepitaxie (englisch: Molecular Beam Epitaxy, kurz MBE). Im Folgenden soll nun auf diese Technik eingegangen werden, sowie die zum Verständnis notwendigen theoretischen Grundlagen und deren praktische Umsetzung beschrieben werden.

Der Prozess der Molekularstrahlepitaxie besteht in der Erzeugung eines gerichteten Strahls von Atomen oder Molekülen, die sich auf einem geeigneten Substrat ablagern und dort wie in den vorhergegangenen Kapitel 4.1.1 und 4.1.2 beschrieben, auf einem geeigneten Substrat dünne einkristalline Schichten bilden.

Um Verunreinigungen von Substrat und Film zu verhindern, findet der gesamte Prozess unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) bei einem charakteristischen Druck der Größenordnung 10^{-11} mbar statt. Die äußerst geringe Depositionsrate in der Größenordnung von [Å/min] ermöglicht eine sehr genaue Kontrolle des Schichtwachstums, was bei optimalen Systemparametern sogar die Herstellung einzelner geschlossener Monolagen ermöglicht. Allerdings erfordert der Wachstumsprozess eine äußerst akkurate Kontrolle der Prozessparameter, da sich bereits kleinste Abweichungen messbar auf die Schichteigenschaften auswirken können (4.10).

Die Überführung der verwendeten Elemente in den gasförmigen Zustand geschieht in speziell für diesen Zweck konstruierten Verdampfern, in denen das Material entweder durch Heizfilamente aus hochschmelzendem Material (i.A. Wolfram) oder durch den Beschuss des auf positive Spannung gesetzten Materials mit Elektronen erhitzt wird. Die Elektronen werden hierbei ebenfalls aus Wolfram-

Filamenten freigesetzt, die zur Reduzierung der Austrittsarbeit mit Thorium dotiert sind. Der durch die Verdampfung und den damit einhergehend lokal erhöhten Dampfdruck entstehende Atom- oder Molekülstrahl wird auf das Substrat gerichtet, wo sich die Teilchen schließlich ablagern können. Um Verunreinigungen der zu verdampfenden Stoffe auszuschließen, befinden sich diese entweder in Tiegeln aus inertem Material[2], ebenso ist bei vielen Materialien die direkte Verdampfung eines dünnen Metallstabes ohne Verwendung eines Tiegels möglich.

Der Materialfluss kann, falls notwendig, durch einen mechanischen Schließmechanismus (*Shutter)* unterbrochen werden, dies ermöglicht eine exakte Kontrolle der freigesetzten Materialmenge.

Die Notwendigkeit von UHV-Bedingungen für die Reinheit der Proben kann durch folgenden Gedankengang verdeutlicht werden [19]:

Die Anzahl der pro Einheitsfläche und Einheitszeit auf eine Oberfläche auftreffende Fluss an Gasatomen beträgt wie bereits beschrieben (4.9)

(4.15) $$R_{dep} = \frac{P}{\sqrt{2\pi MkT}}$$

Unter Annahme typischer Molekulargewichte von Restgasmolekülen wie Stickstoff (28 g/mol) sowie Raumtemperatur (300 K) erreicht bei einem Kammerdruck der Größenordnung 10^{-10} mbar innerhalb einer Sekunde eine vollständige Monolage Gasmoleküle die Oberfläche der Probe. Auch bei Verwendung wenig reaktiver Substanzen wird aus dieser Abschätzung die unbedingte Notwendigkeit eines möglichst niedrigen Kammerdruckes klar. Dies bedingt eine Tauglichkeit aller für den Bau einer Molekularstrahlepitaxieanlage verwendeten Komponenten für den Ultrahochvakuumbereich, die sich in niedrigen Dampfdrücken der verwendeten Materialien auch bei hohen Temperaturen äußert.

Nach jedem Öffnen der Kammer wie zum Beispiel zu Reparaturzwecken oder zur Neubefüllung der Verdampfer setzt sich Wasser aus der Raumluft an den Wänden fest, welches durch einen längeren Ausheizprozess entfernt werden muss um wieder in den gewünschten Druckbereich zu gelangen. Ebenso ist ein Ausgasen sämtlicher Bauteile, die sich während des Präparationsbetriebes auf hoher Temperatur befinden, erforderlich. Deshalb besitzen die meisten Anlagen eine getrennte Schleusenkammer („*Load-lock*“) um etwa fertiggestellte Proben zu entnehmen und neue Substrate in die Anlage einzuführen. Durch diese Vorrichtung muss nur ein sehr kleines Volumen evakuiert werden, der Hauptteil des Systems verbleibt unter UHV-Bedingungen.

---

[2] Für reaktive Metalle wie Aluminium wird beispielsweise pyrolytisches Bornitrid (pBN) verwendet, für die Verwendung im Elektronenstrahlverdampfer eignen sich Tiegel aus mit der zu verdampfenden Substanz nicht legierenden Materialien wie Tantal oder Molybdän, die einen hohen Schmelzpunkt aufweisen.

Oft findet man eine Trennung in Präparationskammer und eine oder mehrere Analysekammern, die unterschiedliche Messgeräte zur Bestimmung der Kristallstruktur oder –zusammensetzung enthalten, vor. Eine Ausnahme bilden Instrumente, die zur in-situ-Überwachung des Schichtwachstums benötigt werden (z.B. RHEED, siehe

Abbildung 4-13).

4.1.4. Aufbau der verwendeten Molekularstrahlepitaxieanlage

Bei der Anlage, die zu der in dieser Arbeit beschriebenen Probenherstellung verwendet wurde, handelt es sich um ein MBE-System von Omicron Nanotechnology, das in ein Loadlock-System sowie je eine Kammer zu Präparations- und Analysezwecken aufgeteilt ist. Der Basisdruck der beiden Hauptkammern liegt bei etwa $5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Die Präparationskammer verfügt über fünf Verdampferplätze, die mit EFM 3-Elektronenstrahlverdampfern von Omicron Nanotechnology bestückt sind. Durch den Einsatz von flüssigem Stickstoff kann das Substrat bis auf eine Temperatur von etwa 90 K gekühlt werden, die maximal erreichbare Temperatur liegt bei etwa 800 K.

Außerdem stehen ein Schwingquarzsystem zur Schichtdickenmessung, eine Sputterkanone zur Probenreinigung sowie ein MEED-System (englisch: „**M**edium **E**nergy **E**lectron **D**iffraction“) zur Untersuchung des Ablaufs des Schichtwachstums zur Verfügung. In der Analysekammer befinden sich eine Röntgenquelle samt Analysator zur Durchführung von XPS (englisch: „**X**-Ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy“)-Messungen sowie ein LEED (englisch: „**L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction“)-System zur Bestimmung der Kristallstruktur von Probenoberflächen. Ebenfalls vorhanden ist ein UHV-Mikroskop, das durch den Einbau entsprechender Spitzen sowohl für Rasterkraft- (AFM: engl. „**A**tomic **F**orce **M**icroscopy“) als auch für Rastertunnelmikroskopie (STM: engl. „**S**canning **T**unneling **M**icroscopy“) genutzt werden kann.

Mit diesem Repertoire an verschiedenen Untersuchungsmöglichkeiten lässt sich eine hochpräzise Charakterisierung der hergestellten Proben – Schicht für Schicht – erreichen, was für das Vorhaben, möglichst flache und genau definierte Grenzflächen zu erhalten, unerlässlich ist.

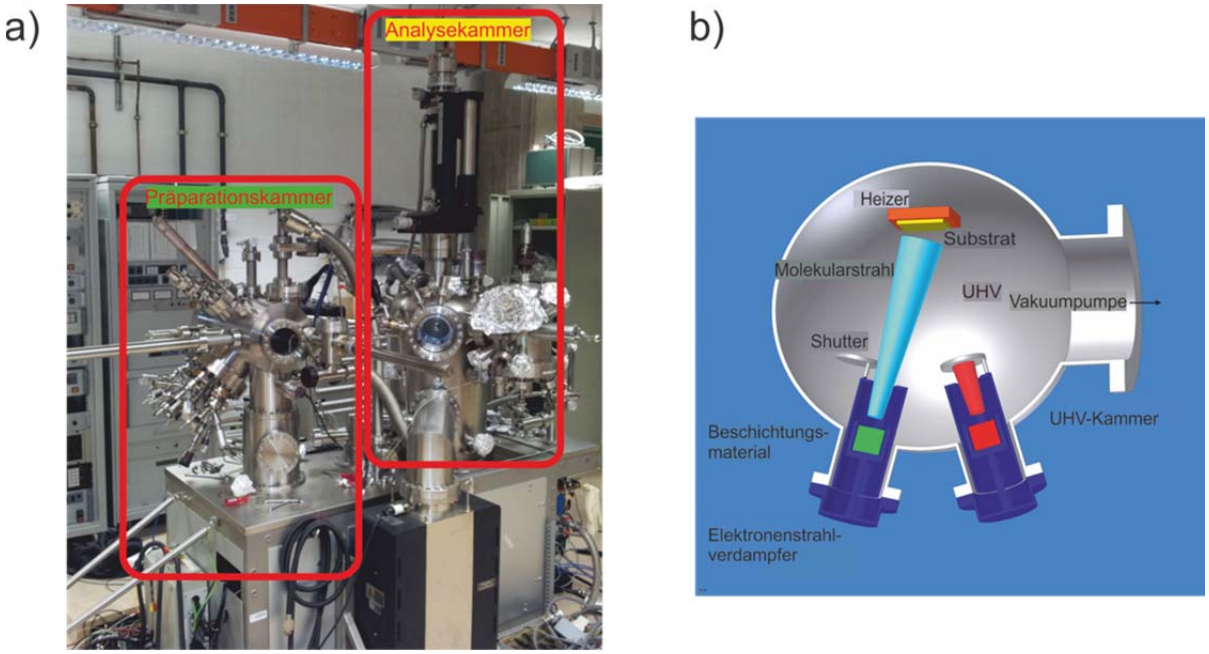

Abbildung 4-9: a) Abbildung der verwendeten MBE am MPI-IS in Stuttgart. Im linken Teil der Kammer befindet sich der Präparationsbereich inklusive der fünf Verdampfer. Der rechte Teil beinhaltet mehrere Systeme zur Probencharakterisierung wie LEED und XPS. b) Schema der Molekularstrahlepitaxie. Das durch Elektronenbeschuss verdampfte Material wird in einem gerichteten Strahl auf dem Substrat abgeschieden.

4.1.5. Ablauf der Probenherstellung

Zu Beginn der Probenherstellung wird das gründlich mit organischen Lösungsmitteln (Isopropanol, Aceton) gereinigte MgO-Substrat auf einem speziellen Omicron-Probenhalter (siehe Abbildung 4-10) befestigt und über das Loadlock-System in die Präparationskammer eingeschleust (vgl. Abbildung 4-9).

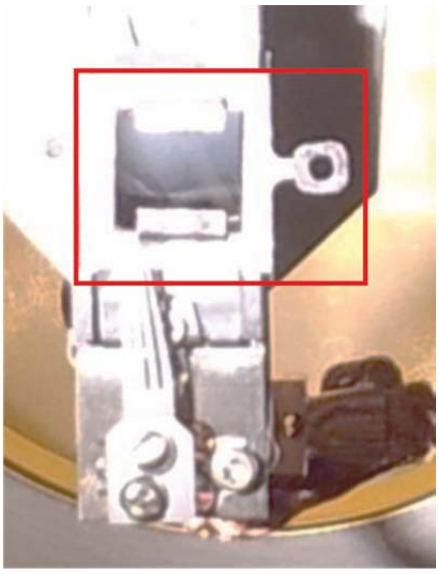

Abbildung 4-10: Probenhalter mit darauf befestigtem Substrat (rote Box) in der MBE. Die Probe darauf befindet sich hier noch im ungeschnittenen Zustand mit einer Kantenlänge von 1 cm.

Da sich hydrophile Substrate durch den Kontakt mit der Raumluft mit Wasser benetzen [20], ist es erforderlich, vor Beginn der Probenpräparation einen Reinigungsprozess durchzuführen. Dieser Prozess besteht aus einem typischerweise etwa fünf Stunden andauernden Heizvorgang, bei dem die Temperatur bei etwa 800 K liegt. Daran anschließend wird die Oberfläche der Probe durch Sputtern von Verunreinigungen wie Kohlenstoff zu befreit, die beim Ausheizen an die Oberfläche gelangen können. Die durch das Sputtern entstandenen Unregelmäßigkeiten an der Probenoberfläche müssen jedoch durch erneutes Heizen ausgeheilt werden. Ein mehrfaches Wiederholen dieser Prozedur führt zu sehr sauberen und glatten kristallinen Oberflächen [21-23], wie sich anhand von AFM [24] beziehungsweise LEED oder MEED-Reflexen überprüfen (siehe Abbildung 4-11) lässt. Die kreisförmigen Reflexe weisen auf eine einkristalline glatte Oberfläche hin.

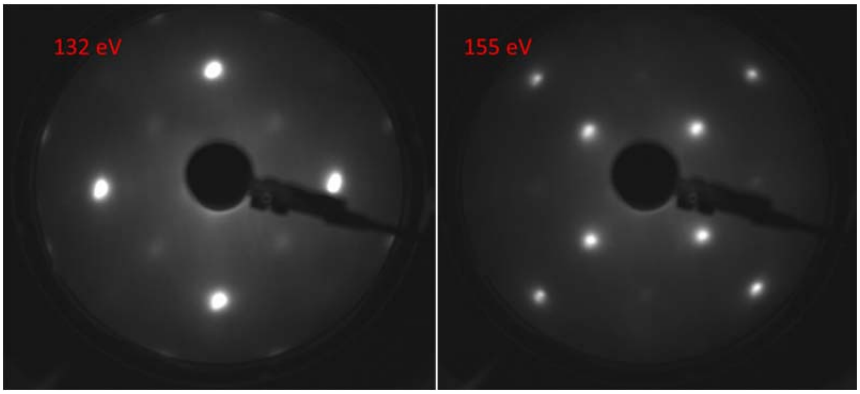

Abbildung 4-11: LEED Reflexe an ausgeheiztem und gesputtertem MgO-Substrat mit Angabe der Elektronenenergien. Mit zunehmender Elektronenenergie verändert sich die Sichtbarkeit der einzelnen Reflexe. Die scharf abgegrenzten Reflexe lassen auf eine flache und einkristalline Struktur schließen.

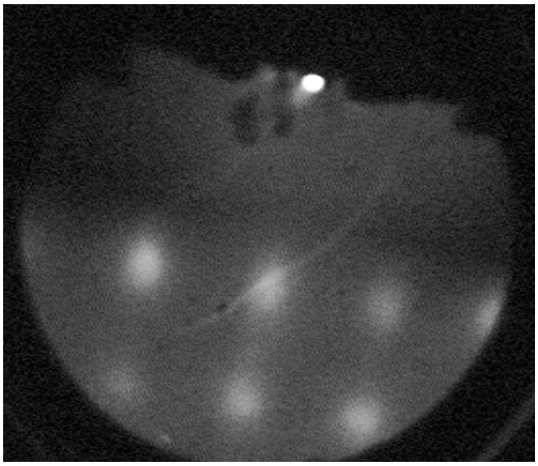

Abbildung 4-12: MEED-Reflexe an gereinigtem MgO-Substrat. Die Energie der zur Aufnahme verwendeten Elektronen beträgt 3500 eV.

Nach der Reinigung des Substrates wird mit dem Aufdampfen der einzelnen Schichten begonnen (zu den experimentellen Details siehe Abschnitt 6.1.1). Da die aktuelle Schichtdicke während des Aufdampfens aufgrund des geringen Strahlquerschnittes nicht direkt mit dem Schwingquarz gemessen

werden kann, muss vor dem eigentlichen Herstellungsvorgang eine Kalibrierung der Flussrate des Verdampfers vorgenommen werden. Hierbei wird das Zentrum des Teilchenstrahls auf den Quarz gerichtet und die Änderung der Schichtdicke pro Zeiteinheit durch die Veränderung der Resonanzfrequenz gemessen. Durch Einstellung eines konstanten Flusses lassen sich nun die Regelparameter Filamentstrom und Anodenspannung erhalten, mit denen der Verdampfer betrieben werden soll. Da sich der entstehende Teilchenfluss im Verlauf der Schichtherstellung ändern kann, insbesondere bei der Verwendung von Metallstäben, die sich durch die Verdampfung des Materials langsam verkürzen, ist ein stetiges Nachjustieren der Regelparameter während des Aufdampfprozesses erforderlich. Dies geschieht automatisch durch eine Regeleinheit in den Netzgeräten der Verdampfer, die Spannung und Filamentstrom so anpassen, dass stets ein konstanter Teilchenfluss aufrechterhalten wird.

Wie bereits in Kapitel (4.1.1) erwähnt, ist es für eine genaue Kenntnis der Probenstruktur von großer Wichtigkeit, die Art des Schichtwachstums zu ermitteln. Dies geschieht in der verwendeten Anlage mit Hilfe des MEED-Systems. Hierbei wird, genau wie bei der weiter verbreiteten RHEED (engl.: **R**eflection **H**igh-**E**nergy **E**lectron **D**iffraction)-Methode [25, 26] ein Elektronenstrahl unter kleinem Einfallswinkel auf die Probe gelenkt [27]. Der Unterschied beider Methoden liegt lediglich in der verwendeten Beschleunigungsspannung, die hier maximal 3,5 kV beträgt, bei RHEED jedoch durchaus 50 kV betragen kann. Da die Kammer zu Beginn der Arbeit lediglich über eine Elektronenkanone, aber nicht über einen Leuchtschirm zur Abbildung der Reflexe verfügte, wurde dieser per Eigenbau hergestellt. Dazu wurde eine Glasplatte auf die Größe eines DN40 Fensterflansches angepasst, zur Verhinderung von Aufladungseffekten mit Gold bedampft und anschließend in eine Schale mit einer Lösung von Zinksulfid in Isopropanol gelegt. Zur besseren Haftung der Zinksulfidschicht auf dem Glas wurde in die Lösung eine geringe Menge Phosphorsäure gegeben. Das Isopropanol wurde bei Raumtemperatur verdampft, worauf sich das Zinksulfid auf dem Glas absetzte, die Scheibe in den Flansch eingesetzt und dieser in die Vakuumkammer eingebaut.

Mit Hilfe einer Kamera und der für LEED-Messungen bereits vorhandenen Software ließ sich die reflektierte Strahlung aufnehmen und quantitativ auswerten.

Die Beschaffenheit der Probenoberfläche wirkt sich auf die Intensität des spekular reflektierten Strahlanteils aus (siehe

Abbildung 4-13), diese ist bei glatten Oberflächen am höchsten, zum Zeitpunkt halber Bedeckung jedoch am niedrigsten [26].

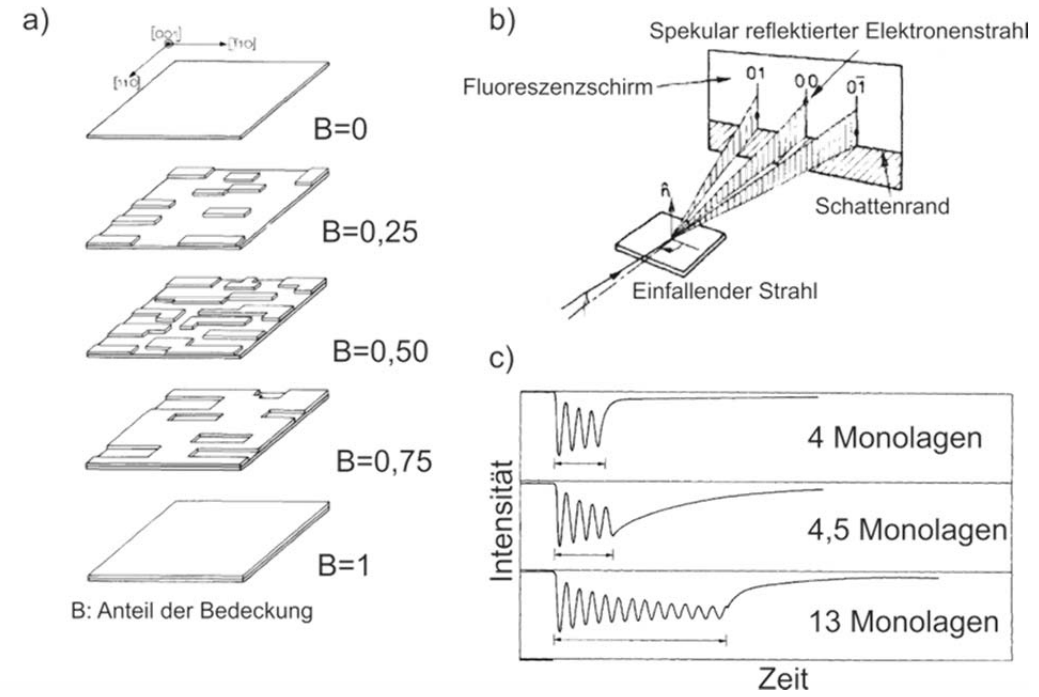

Abbildung 4-13: a) Schematische Darstellung der Substratbedeckung B. Das gezeigte Beispiel illustriert die schrittweise Bedeckung des Substrates im Falle des Schichtwachstums [26]. b) Schema der RHEED-Messmethode [25]. Der streifend einfallende Elektronenstrahl wird reflektiert, das entstehende Interferenzmuster wird auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet. Die reflektierte Intensität ist für geschlossene Schichten maximal und kann zur Bestimmung der Monolagenzahl genutzt werden, wie am in c) gezeigten Beispiel für die Deposition einer GaAs-Schicht zu sehen ist [28].

Somit erhält man für den Fall eines Schichtwachstums eine periodische Oszillation der Strahlintensität, die durch eine CCD-Kamera auf einem Fluoreszenzschirm aufgenommen wird.

Im Falle eines Schichtwachstums lässt so die Anzahl der in einer Schicht enthaltenen Monolagen exakt ermitteln. Tritt hingegen Inselwachstum auf, so nimmt die Intensität zu Beginn stark ab, bei auftretender Koaleszenz der einzelnen Inseln erfolgt mit der Zeit ein geringer Intensitätsanstieg.

Die Eigenschaften einer dünnen Schicht lassen sich durch nachträgliches Heizen oftmals verbessern [29]. So lässt sich zum Beispiel durch die erhöhte Diffusionsrate die Rauigkeit der Oberfläche verringern, ebenso können Defekte sowie Fehlstellen ausgeheilt werden.

Die Kristallstruktur der Oberfläche kann mit LEED ermittelt werden [30]. Hierbei wird ein niederenergetischer Elektronenstrahl $\left(E_{el} \leq 500\ \mathrm{eV}\right)$ durch ein elektrostatisches Linsensystem auf die Probenoberfläche fokussiert. Die zurückreflektierten Elektronen interferieren und erzeugen so ein energieabhängiges Beugungsmuster, das auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht wird (siehe Abbildung 4-20). Die ausschließliche Oberflächensensitivität der Methode ist durch die extrem geringe Eindringtiefe der Elektronen begründet (Abbildung 4-14). Anhand des erhaltenen Interferenzmusters lassen sich Rückschlüsse auf die vorliegende Kristallstruktur einschließlich ihrer Gitterkonstanten ziehen.

Neben der Bestimmung der Kristallstruktur ist auch die chemische Zusammensetzung einer Schicht von großer Bedeutung. Die Herstellung von Legierungen mittels MBE ist ein kritischer Prozess, da eine Verdampfung der bereits legierten Substanz in einem einzigen Verdampfer zu einer Trennung von Metallen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt führen würde. Man verwendet demzufolge für jeden Bestandteil einen eigenen Verdampfer, deren Flussraten an die gewünschte Zusammensetzung der Legierung angepasst werden. Dieses Verfahren bedingt wiederum den Einsatz einer Analysemethode zur Bestimmung der Schichtkomposition. Hierzu ist besonders die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) geeignet [31, 32].

Die Röntgenstrahlung wird entweder aus einer Aluminium- $\left(E_{Al} = 1486{,}6\ \mathrm{eV}\right)$ oder einer Magnesiumanode $\left(E_{Mg} = 1253{,}6\ \mathrm{eV}\right)$ emittiert und auf die Probe gerichtet. Die Strahlung setzt Photoelektronen aus der Probe frei, die schließlich zu einem energieselektiven Analysator gelangen. Da die Bindungsenergien für jedes chemische Element charakteristisch sind, lässt sich anhand des erhaltenen Spektrums die genaue Zusammensetzung der Probenoberfläche ermitteln [33]. Die Aussagekraft dieser Methode ist aufgrund der geringen Austrittslänge der Photoelektronen auf die oberen Atomlagen beschränkt (Abbildung 4-14). Elektronen, die aus tieferen Bereichen der Probe stammen, wechselwirken stark mit den Elektronenhüllen anderer Atomen und lösen eine Lawine von Sekundärelektronen aus, die als starke Intensitätserhöhung in niedrigen Energiebereichen wahrgenommen wird.

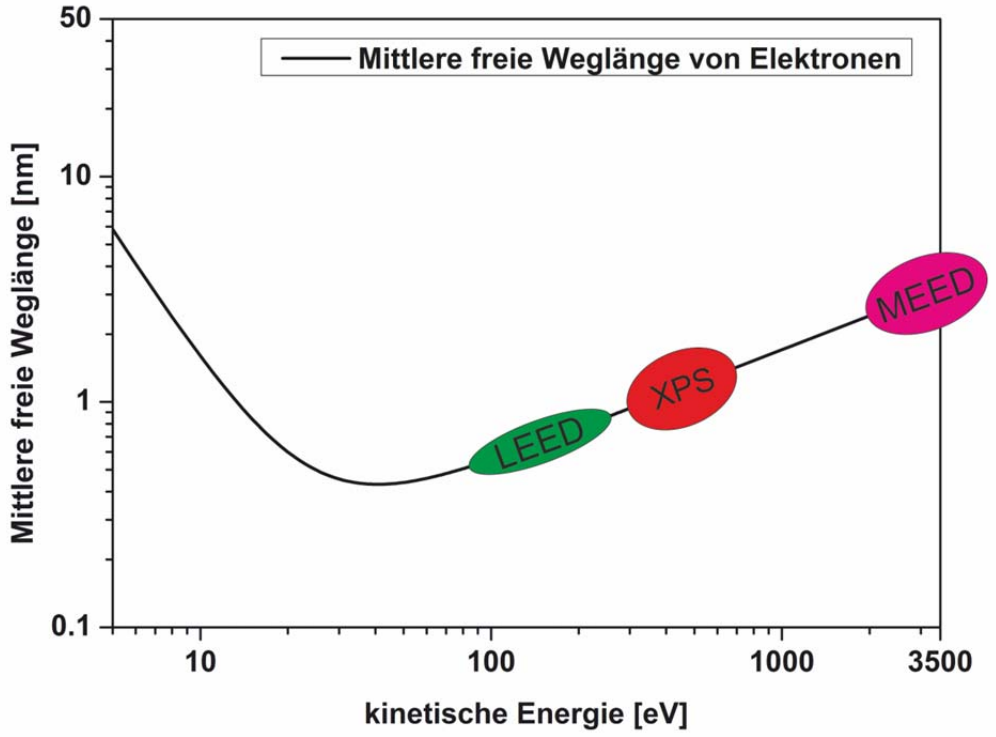

Abbildung 4-14: Mittlere freie Weglängen von Elektronen und energetische Lage der in Kapitel 4.1.5 beschriebenen Untersuchungsmethoden LEED, XPS und MEED. In allen Fällen liegt die freie Weglänge der Elektronen und damit die Informationstiefe bei weniger als 10 nm und ist somit auf die obersten Lagen der untersuchten Schicht beschränkt.

Durch das ebenfalls in der Kammer vorhandene Rastermikroskop, das prinzipiell sowohl für STM als auch für AFM einsetzbar ist, lässt sich ein hochaufgelöstes Bild der Probenoberfläche erhalten. Bei STM wird anhand des gemessenen Tunnelstroms zwischen Probenoberfläche und einer feinen Spitze das Oberflächenprofil ermittelt, der Vorteil ist die sehr gute räumliche Auflösung, mit der sogar einzelne Atome sichtbar gemacht werden können. Ein entscheidender Nachteil ist jedoch, dass diese Methode nur mit leitfähigen Proben funktioniert und somit bei Substraten wie dem hier verwendeten Magnesiumoxid (MgO) nicht einsetzbar ist.

Für die Untersuchung solcher Proben bietet sich hingegen die AFM-Methode an, bei der eine an einer Blattfeder befestigte Nadel über die zu untersuchende Oberfläche gefahren wird. Die Spitze wird hierbei in Schwingungen in ihrer Resonanzfrequenz versetzt, welche sich durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche verändert. Aus dieser Information lässt sich nun auf die Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten Proben zurückschließen.

4.2. Grundlagen des Magnetismus

4.2.1. Magnetische Wechselwirkungen

Das Auftreten von Magnetismus ist eine allen Materialien innewohnende Eigenschaft. Die Art und Ausprägung der vorherrschenden Wechselwirkung ist durch die elektronische Struktur in Atomen, Molekülen sowie im Festkörper und die gegenseitigen Wechselwirkungen von Bahndrehimpuls und Spin sowie deren Reaktion auf äußere Felder bestimmt.

Die allgemeinste Form der magnetischen Wechselwirkung stellt der *Diamagnetismus* dar. Hier handelt es sich um eine Reaktion der Elektronen auf ein äußeres Magnetfeld, die dem klassischen Effekt der Induktion ähnelt, tatsächlich aber nur quantenmechanisch erklärbar ist. Durch die Induktion magnetischer Dipole entsteht eine negative Suszeptibilität, also ein Abstoßungseffekt in magnetischen Feldern, diamagnetische Materialien streben stets zu Regionen geringerer Feldstärke. Ein perfekter Diamagnet besitzt die Suszeptibilität -1, dies ist allerdings lediglich für Supraleiter erster Art der Fall.

Weisen die Atome hingegen ungepaarte Spins auf, so ist eine Anziehung durch ein externes Magnetfeld, also positive Suszeptibilität festzustellen. Die Ursache liegt in der Ausrichtung der magnetischen Momente der ungepaarten Spins in Richtung des äußeren Feldes, dieser Effekt wird als *Paramagnetismus* bezeichnet.

Beim Abschalten des äußeren Feldes wird die magnetische Ordnung in Paramagneten durch thermische Fluktuationen sofort zerstört.

In einigen Materialien treten magnetische Ordnungsphänomene auf, die auch in Abwesenheit externer Felder aufrechterhalten werden. Ist die Orientierung der magnetischen Momente hierbei parallel, so spricht man von *Ferromagnetismus*, bei entgegengesetzter, sich aufhebender Ausrichtung von *Antiferromagnetismus*. Die für das magnetische Verhalten dieser Materialien entscheidenden Wechselwirkungen sind von großer Bedeutung und sollen darum in den folgenden Kapiteln eingeführt und erläutert werden. Es sind noch weitere Ordnungszustände wie Ferrimagnetismus oder eine helische Anordnung magnetischer Momente möglich, auf die hier aber nicht weiter eingegangen werden soll. Weitere Informationen über magnetische Ordnungsphänomene finden sich beispielsweise in [34], ein stark vereinfachtes Schema der Anordnung magnetischer Momente in ferromagnetischen, antiferromagnetischen und ferrimagnetischen Materialien ist in Abbildung 4-15 gezeigt.

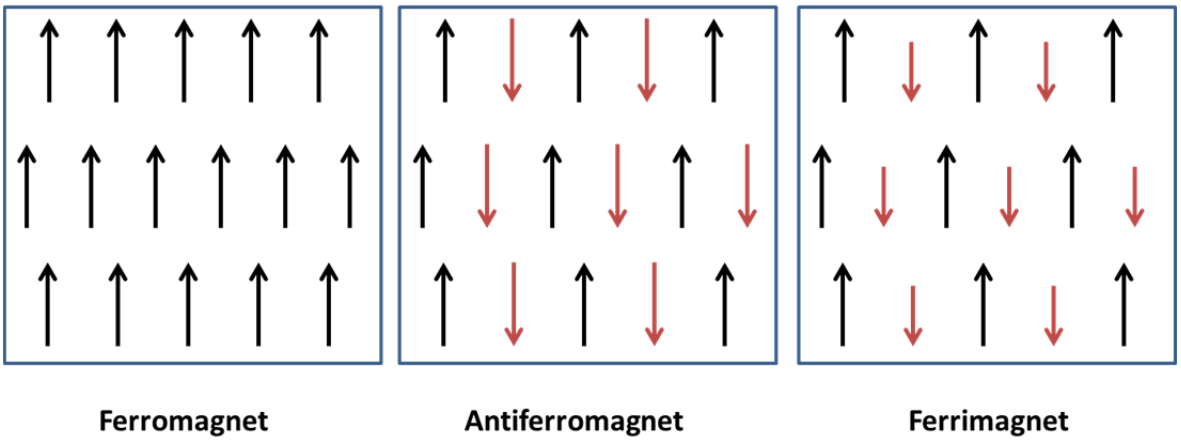

Abbildung 4-15: Schematische Abbildung der magnetischen Ordnungsformen Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus.

4.2.2. Die Austauschwechselwirkung

Die magnetische Austauschwechselwirkung bildet die stärkste magnetische Wechselwirkung, sie bewirkt das gegenseitige Ausrichten der Elektronenspins über ausgedehnte Bereiche in Festkörpern und ist damit die Ursache für die magnetischen Ordnungsphänomene. Die Austauschwechselwirkung wirkt nur auf die Elektronenspins und nicht auf magnetische Bahnmomente. Quantenmechanisch lässt sich die Austauschkopplung wie folgt verstehen.

Die Wellenfunktion eines Elektrons lässt sich in einen Bahn- sowie einen Spinanteil trennen und muss nach dem Pauli-Prinzip antisymmetrisch gegenüber einem Teilchenaustausch sein, daraus folgt, dass eine Wellenfunktion mit symmetrischem Bahnanteil einen antisymmetrischen Spinanteil besitzen muss und umgekehrt. Wellenfunktionen mit antisymmetrischem Spinanteil werden als Singulett bezeichnet, solche mit symmetrischem Spinanteil als Triplett.

Berechnet man nun mittels Störungstheorie die Energieerwartungswerte für Singulett- und Triplettzustand im Zentralfeld eines Coulombpotentials, so erhält man eine Energiedifferenz, die von der Austauschkonstante J bestimmt wird und als *Austauschenergie* $\Delta E = 2J$ bezeichnet wird [35]. Durch geeignete Modellsysteme wie zum Beispiel das LCAO (engl.: **L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals)/Independent Electron-Modell, das auf einer Superposition von Atomorbitalen beruht oder das Heitler-London-Modell, welches zur Berechnung der Bindungsenergie einen gleichberechtigten Austausch von Elektronen der beteiligten Atome annimmt, kann die Austauschenergie für verschiedenen Systeme berechnet werden. Das Vorzeichen des Austauschintegrals bestimmt die gegenseitige Anordnung der ungepaarten Elektronenspins, für positives J ordnen sich benachbarte Spins parallel an, für negatives J ist die gegenseitige Orientierung antiparallel.

Die Darstellung dieses Konzepts in einem Modell-Hamiltonian führt zu dem bekannten Heisenberg-Ausdruck

(5.1) $$H_{Heisenberg} = -2\sum_{i<j} J_{ij} S_i S_j \ ,$$

bei dem die $S_{i,j}$ die jeweilige Orientierung der betrachteten Spins angeben und J_{ij} das Austauschintegral bezeichnet, das sowohl die Stärke der Austauschkopplung als auch die daraus resultierende gegenseitige Orientierung der Elektronenspins bestimmt. Es wird über alle vorhandenen Atome des Systems summiert. Für $J_{ij} > 0$ liegt eine ferromagnetische Kopplung, also eine parallele Ausrichtung vor, die antiparallele Ausrichtung für $J_{ij} < 0$ wird als antiferromagnetische Kopplung bezeichnet.

Das Heisenberg-Modell ist sowohl für intraatomaren Austausch als auch für interatomaren Austausch gültig.

4.2.3. Die Spin-Bahn Wechselwirkung

Während die Austauschenergie nur zwischen Elektronenspins wirkt, beschreibt die Spin-Bahn-Wechselwirkung die Kopplung der Spins mit dem Bahndrehimpuls der Elektronen. Die dadurch bedingte Kopplung der Spins zum vorliegenden Kristallgitter führt zum Auftreten der magnetokristallinen Anisotropie (siehe Kapitel 4.2.9). Obwohl die Spin-Bahn Kopplung etwa eine bis zwei Größenordnungen schwächer als die Austauschenergie ist, offenbart sie dennoch in vielen Fällen einen starken Einfluss.

Historisch gesehen wurde dieser Einfluss zunächst bei Messungen der Feinstruktur von Alkalimetall-Linienspektren beobachtet, bei denen die Aufspaltung der ^3P Niveaus durch die Spin-Bahn Wechselwirkung zu einer Aufspaltung der beobachteten Linienspektren führt.

Der Hamiltonian der Spin-Bahn-Wechselwirkung ergibt sich zu

(5.2) $$H_{Spin-Bahn} = \xi_{nl}(r) \cdot \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{L}} \, ,$$

wobei der Erwartungswert $\zeta_{nl} = \langle \xi_{nl}(r) \rangle$ in der Einheit [Energie] die Kopplungskonstante der Spin-Bahn-Wechselwirkung angibt.

Im einfachen Fall eines elektrostatisches Zentralpotential gilt

(5.3) $$\xi_{nl,el} = \frac{Ze^2\hbar^2}{8\pi\varepsilon_0 m_e^2 c^2 r^2}$$

mit der Kernladung Ze.

Für leichte Elemente mit geringer Kernladungszahl wird die Wechselwirkung zwischen Spins und Bahnmomenten durch die sogenannte *Russell-Saunders-* oder *L-S-Kopplung* beschrieben. Hierbei

koppeln zuerst die individuellen Spins zu einem Gesamtspin $\vec{\mathbf{S}}$, die individuellen Bahnmomente zu einem Gesamtdrehimpuls $\vec{\mathbf{L}}$. Zuletzt koppeln $\vec{\mathbf{L}}$ und $\vec{\mathbf{S}}$ zu einem magnetischen Gesamtmoment $\vec{\mathbf{J}}$. Für schwerere Elemente koppeln hingegen Spin und Bahnmoment der einzelnen Elektronen zu einem Gesamtdrehimpuls, alle Gesamtdrehimpulse einer Schale koppeln wiederum und bilden im Falle von unbesetzten Schalen den Gesamtdrehimpuls des Systems mit der Quantenzahl $\vec{\mathbf{J}}$. Dies wird als *jj-Kopplung* bezeichnet.

Zwischen den Bereichen der jj-Kopplung und der LS-Kopplung liegt ein Übergangsbereich mit intermediärer Kopplung vor.

Die Stärke der Spin-Bahn Wechselwirkung beträgt für die in dieser Arbeit relevanten 2p-Elektronen der 3d-Übergangsmetalle etwas mehr als 10 eV, die Spin-Bahn-Wechselwirkung der delokalisierten Elektronen der 3d-Schalen liegt nur noch bei circa 50 meV. Die beobachteten Aufspaltungen in den Linienspektren dieser Elemente stammen von der aufgehobenen Entartung durch Entstehung zweier Zustände mit $j = l \pm s$. Dies führt auch zur Trennung der später gezeigten $L_{2,3}$-Kanten in den $2p \rightarrow 3d$ Röntgenabsorptionsspektren der Übergangsmetalle (siehe Kapitel 5.3).

4.2.4. Die Hundschen Regeln

Die Austauschwechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung im Bereich der Russell-Saunders-Kopplung liegen den *Hundschen Regeln* zugrunde, die die Konfiguration von Spin und Bahndrehimpuls beim Auffüllen von Atom- oder Molekülorbitalen im energetischen Grundzustand beschreiben.

Es gelten die folgenden Regeln [34]:

- „Der Gesamtspin $\vec{\mathbf{S}}$ nimmt den maximal möglichen Wert an, die Spins der einzelnen Elektronen $\vec{\mathbf{s}}_i$ stehen also möglichst parallel."
- „Erlaubt das Pauli-Prinzip mehrere Konstellationen mit maximalem Gesamtspin $\vec{\mathbf{S}}$, dann werden die Unterzustände mit der magnetischen Quantenzahl $\vec{\mathbf{m}}_l$ so besetzt, dass der gesamte Bahndrehimpuls $\vec{\mathbf{L}}$ maximal wird."
- „Ist eine Unterschale höchstens zur Hälfte gefüllt, dann ist der Zustand mit minimaler Gesamtdrehimpulsquantenzahl $\vec{\mathbf{J}}$ am stärksten gebunden. Bei mehr als halbvollen Unterschalen ist der Zustand mit maximalem $\vec{\mathbf{J}}$ am stärksten gebunden."

Der ersten Regel liegt die Spin-Spin-Kopplung zugrunde. Um die Coulomb-Abstoßung zu minimieren, müssen die Elektronen maximalen räumlichen Abstand voneinander haben. Die zugehörige Wellenfunktion ist demzufolge antisymmetrisch im Ortsraum und symmetrisch im Spin, was zu maximalem $\vec{\mathbf{S}}$ führt.

Die Ursache der zweiten Regel ist die Kopplung der einzelnen Bahndrehimpulse. Die Coulomb-Abstoßung wird minimiert, wenn Elektronen sich in gleicher Richtung um den Kern bewegen, also parallele Bahnmomente aufweisen. Dies führt zu maximalem $\vec{\mathbf{L}}$.

Die dritte und letzte Regel ist auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen. Wegen des für Elektronen negativen Vorfaktors (5.3) wird die Spin-Bahn-Energie für parallele Orientierung von $\vec{\mathbf{L}}$ und $\vec{\mathbf{S}}$ minimiert. Für Schalen, die weniger als halbgefüllt sind, ist durch parallele Anordnung von $\vec{\mathbf{L}}$ und $\vec{\mathbf{S}}$ eine Maximierung von $\vec{\mathbf{J}}$ energetisch am günstigsten. Bei mehr als halb gefüllten Schalen stehen Spin und Bahnmoment antiparallel zueinander, die Spin-Bahn-Energie ist nun positiv und wird für minimales $\vec{\mathbf{J}}$ minimiert.

4.2.5. Die Zeeman-Wechselwirkung

Die dritte relevante Wechselwirkung, die den Effekt eines externen Magnetfeldes beschreibt, äußert sich in einer Aufhebung der Entartung von Energieniveaus mit identischem Gesamtdrehimpuls $\vec{\mathbf{J}}$ nach der magnetischen Quantenzahl m_j.

Der Zeeman-Hamiltonian für ein magnetisches Moment $\vec{\mathbf{m}} = \frac{-\mu_B}{\hbar}(\vec{\mathbf{l}} + 2\vec{\mathbf{s}})$ ist durch

(5.4) $$H_{Zee} = -\vec{\mathbf{m}} \cdot \vec{\mathbf{B}} = \frac{\mu_B}{\hbar}\vec{\mathbf{B}} \cdot \left(\vec{\mathbf{l}} + 2\vec{\mathbf{s}}\right)$$

gegeben.

Im Unterschied zur Austauschenergie wirkt die Zeeman-Energie sowohl auf den Spin als auch auf den Bahndrehimpuls. Für ein Feld von $B = 1\,\mathrm{T}$ beträgt die Stärke der Zeeman-Energie etwa 0,1 meV.

Die jedoch wichtigste Folge der Zeeman-Energie ist sicherlich in der Ausrichtung magnetischer Momente in Materialien, die eine spontane Magnetisierung aufweisen, die jedoch auf makroskopischen Skalen ungerichtet sind. Besonders stark kommt ihr Effekt in ferromagnetischen Materialien zum Tragen, wo die Magnetisierung bereits in makroskopischen Domänen ausgerichtet ist und durch vergleichsweise geringe externe Felder starke Änderungen der Probenmagnetisierung möglich sind.

4.2.6. Ferromagnetismus

Die charakteristische Eigenschaft eines ferromagnetischen Materials ist eine spontane Ausrichtung der magnetischen Momente innerhalb eines bestimmten Bereichs, die ohne den Einfluss eines äußeren Feldes vorliegt. Die Ursache dafür ist die bereits oben beschriebene Austauschwechselwirkung (siehe 4.2.2).

Im Falle eines zusätzlich anliegenden äußeren Magnetfelds wird das System durch folgenden Hamiltonian beschrieben, der zusätzlich zu dem Heisenbergterm (5.1) die Zeeman-Energie (5.4) enthält. Der Bahndrehimpuls sei $L = 0$, die Austauschkonstanten $J_{ex,ij}$ sind positiv zu wählen:

(5.5) $$H_{FM} = -2\sum_{i<j} J_{ex,ij}\vec{\mathbf{S}}_i\vec{\mathbf{S}}_j + g\mu_B\sum_j \vec{\mathbf{S}}_j\vec{\mathbf{B}}.$$

Definiert man nun ein Molekularfeld

(5.6) $$\vec{\mathbf{B}}_{MF} = -\frac{2}{g\mu_B}\sum_j J_{ex,ij}\vec{\mathbf{S}}_j$$

am *i*-ten Gitterplatz, welches über den ganzen betrachteten Bereich konstant sein soll, so lässt sich der effektive Hamiltonian nach kurzer Umformung (siehe [34]) wie folgt darstellen:

(5.7) $$H_{FM} = g\mu_B\sum_i \vec{\mathbf{S}}_i(\vec{\mathbf{B}} + \vec{\mathbf{B}}_{MF}).$$

Das Molekularfeld lässt sich auch in parametrisierter Form in Abhängigkeit von der Magnetisierung darstellen, es gilt dann

(5.8) $$\vec{\mathbf{B}}_{MF} = \lambda\vec{\mathbf{M}}.$$

Das Molekularfeld kann nun die vorhandenen magnetischen Momente in einer Art selbsterhaltenden magnetischen Ordnung parallel zueinander ausrichten. Da das Molekularfeld allerdings erst durch eine Magnetisierung des Elektronengases in einem Metall erzeugt werden kann, bedarf es eines positiven Feedback-Mechanismus, um das spontane Auftreten eines magnetischen Ordnungszustandes zu erklären. Ein Maß hierfür gibt das *Stoner-Kriterium*, welches auf einer Abschätzung der Energieminimierung durch die Ausbildung eines Molekularfeldes gegen die Erhöhung der Energie durch Verschiebung der Bänder basiert und deren jeweilige Einflüsse abwiegt.

Das Stoner-Kriterium lautet schließlich [34]

(5.9) $$U \cdot g(E_F) \geq 1,$$

wobei $U = \mu_0\mu_B\lambda$ gilt und $g(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermienergie bezeichnet. Spontaner Ferromagnetismus kann also nur auftreten, wenn das Stoner-Kriterium erfüllt ist, also eine hohe Coulombabstoßung vorliegt und die Zustandsdichte an der Fermikante hoch ist. Bei steigenden Temperaturen wird der magnetische Ordnungszustand zunehmend durch thermische Anregungen gestört, er existiert nur bis zur kritischen Temperatur T_C, der sogenannten *Curie-Temperatur*.

Diese ergibt sich zu

(5.10) $$T_C = \frac{g_J \mu_B (J+1) \lambda M_S}{3k_B},$$

g_j gibt den entsprechenden gyromagnetischen Faktor für den Gesamtdrehimpuls J des Systems an. M_S bezeichnet dessen Sättigungsmagnetisierung. Für elementare Ferromagneten wie Eisen und Cobalt liegt die Curie-Temperatur in einem Bereich von über 1000 K.

Die Stärke der Austauschwechselwirkung wird deutlich, wenn man die Feldstärke eines Molekularfeldes M_S für typische Parameter J und T_C mit Hilfe von (5.10) abschätzt. Man erhält dadurch Werte von B_{MF} größer als 1000 T, also ein enorm hoher Wert!

4.2.7. Antiferromagnetismus

Nimmt die Austauschkonstante J_{ex} negative Werte an, richten sich benachbarte magnetische Momente bevorzugt antiparallel aus. Ein solches *antiferromagnetisches* System lässt sich in ähnlicher Weise wie in (5.8) beschreiben, man setzt jedoch zwei Untergitter mit entgegengesetzt orientiertem Molekularfeld voraus. Auch hier erhält man eine obere Grenze für die Ordnungstemperatur, die sogenannte *Néel-Temperatur*

(5.11) $$T_N = \frac{g_J \mu_B (J+1) |\lambda| M_S}{3k_B}.$$

Die Néel-Temperatur für die in dieser Arbeit verwendete FeMn-Legierung liegt im Falle einer Volumenprobe bei etwa 490 K[3] und damit weit unterhalb der Ordnungstemperatur der ferromagnetischen Co-Schicht, deren Curie-Temperatur etwa 1390 K beträgt.

4.2.8. Ferromagnetismus im Bandmodell am Beispiel des Stoner-Modells

Obwohl atomare Spin- und Bahnmomente als ganzzahlige Vielfache des Bohr-Magnetons μ_B auftreten, findet man für Übergangsmetalle nicht ganzzahlige magnetische Momente, die außerdem unterhalb des Wertes liegen, den man anhand der atomaren Elektronenkonfiguration dieser Elemente erwarten könnte. Diese experimentellen Erkenntnisse führen schließlich auf Bandmodelle zur Erklärung des ferromagnetischen Verhaltens, deren anschaulichstes Beispiel wohl das *Stoner-Modell* ist [36].

Der Ansatz für dieses Modell besteht in der Annahme, dass durch die Delokalisierung der 3d-Elektronen eine energetische Verschmierung der Energiezustände auftritt, die durch periodische

[3] Bei dünnen Schichten ist die Ordnungstemperatur typischerweise noch deutlich niedriger und hängt von der Schichtdicke ab.

Anordnung der Atome im Festkörper eine ebenfalls periodische Struktur erhält. In dieser stark vereinfachten Darstellung soll die dadurch entstehende Zustandsdichte durch eine vereinfachte Struktur repräsentiert werden, deren Ausdehnung entlang der Energieachse die Bandbreite beschreibt.

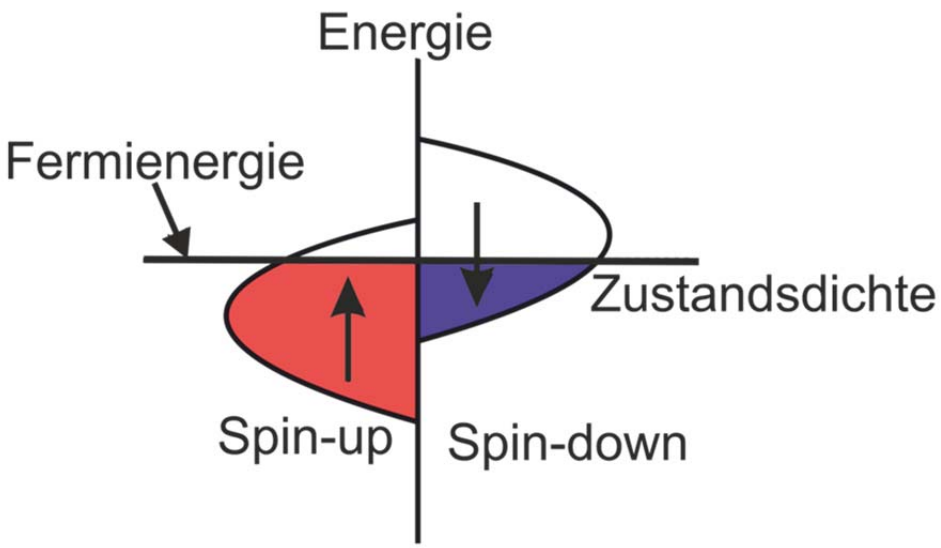

Abbildung 4-16: Stoner-Modell des Ferromagnetismus. Die beiden Bänder mit unterschiedlichem Spin sind durch ein Weiss'sches Molekularfeld zueinander verschoben, die Bandstruktur erklärt auch die nicht ganzzahligen magnetischen Momente von Bandferromagneten wie Eisen, Cobalt und Nickel.

Unter Annahme eines Weiss'schen Molekularfeldes $\vec{\mathbf{B}}_{MF} = \lambda \vec{\mathbf{M}}$ (5.8) bei dem der Parameter λ die Feldstärke in Abhängigkeit der Magnetisierung bestimmt, kommt es wie in Abschnitt 4.2.6 gezeigt zu einer energetischen Verschiebung der Zustandsdichten für gegensinnig orientierte Spins. Am absoluten Nullpunkt der Temperatur sind alle Zustände bis zur Fermi-Energie E_F besetzt, es tritt damit ein Ungleichgewicht in der Bevölkerung der beiden Spin-Bänder auf. Das Band mit höherer Besetzung wird als *Majoritätsband* bezeichnet, dasjenige mit niedrigerer Besetzung als *Minoritätsband*.

Es gilt außerdem die Konvention, dass die Richtung der Spins im Minoritätsband die Richtung der Magnetisierung $\vec{\mathbf{M}}$ definiert. Das tatsächliche magnetische Moment lässt sich über die Differenz der Elektronenanzahl N_e in beiden Bändern erhalten, welche ihrerseits durch Integration beider Zustandsdichten bis zur Fermikante bestimmt werden kann. Es gilt

(5.12) $$m = \mu_B (N_e^{\mathrm{maj}} - N_e^{\mathrm{min}}),$$

mit dem Bohr-Magneton μ_B und den Besetzungszahlen $N_e^{\mathrm{maj,min}}$ der beiden Bänder.

Es sollte erwähnt werden, dass in realen Systemen oftmals eine Hybridisierung der d-Orbitale mit s- oder p-Zuständen auftritt. In diesem Fall ist (5.12) nicht mehr exakt gültig.

4.2.9. Die magnetokristalline Anisotropie

Bei Messungen der Magnetisierung entlang verschiedener Kristallachsen ist häufig eine deutliche Abhängigkeit der Hysteresenform von der kristallographischen Orientierung zu erkennen. Entlang bestimmter Orientierungen ist eine Änderung der Probenmagnetisierung bereits mit verhältnismäßig geringen Feldern zu erzielen, diese Orientierungen werden als *leichte Richtungen* bezeichnet. Als *schwere Richtungen* werden solche Orientierungen bezeichnet, entlang derer hohe Felder zum Erreichen der magnetischen Sättigung angelegt werden müssen.

Abbildung 4-17 zeigt Messungen der Magnetisierung an Eisen, welche entlang verschiedener Kristallachsen durchgeführt wurden.

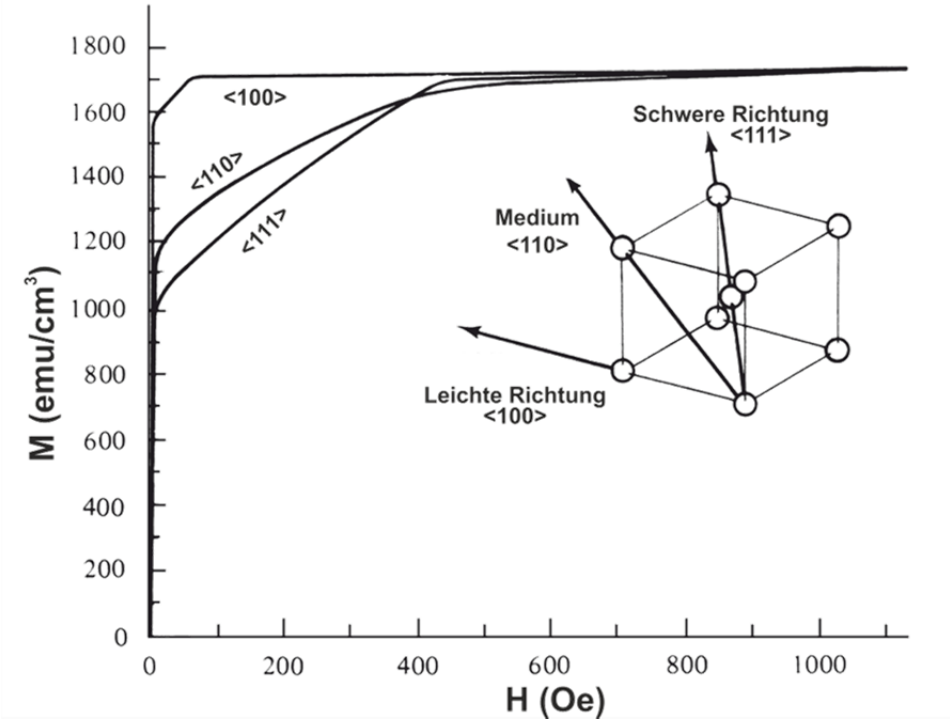

Abbildung 4-17: Magnetisierungsänderung entlang verschiedener Kristallachsen am Beispiel von Eisen [39]. Die leichten Richtungen sind entlang der <100>-Achsen ausgerichtet, die schweren Richtungen entlang den <111>-Achsen.

In diesem Fall stellen die $\langle 100 \rangle$-Orientierungen die leichten Richtungen dar, bei Messungen der Magnetisierung entlang der $\langle 110 \rangle$-Richtungen sowie entlang der $\langle 111 \rangle$-Richtungen werden höhere äußere Felder zum Erreichen der magnetischen Sättigung benötigt.

Bei Messungen an Nickel ließen sich hingegen die $\langle 111 \rangle$-Orientierungen als leichte Richtungen identifizieren.

Die Erklärung für diesen Effekt ist die folgende:

Die Anordnung von Atomen in einer kristallinen Festkörperstruktur bewirkt einen unterschiedlichen Überlapp verschiedener, in einem rein atomaren System eigentlich energetisch entarteter Orbitale,

das sogenannte Ligandenfeld. Dieses führt einerseits zu einer unterschiedlichen Besetzung der verschieden im Raum orientierten Orbitale einer Elektronenschale, andererseits auch zu einer energetisch bevorzugten Richtung der zugehörigen magnetischen Bahnmomente.

Durch diese starke Bindung der Bahnmomente an das Kristallgitter, die beispielsweise auch am Verschwinden (das sogenannte „Quenchen“) der Bahnmomente in Festkörpern mit kubischer Symmetrie zu sehen ist, sind durch die Spin-Bahn-Kopplung nicht alle Orientierungen der Elektronenspins im Raum energetisch äquivalent. Die benötigte Energie, um einen Spin aus der leichten Richtung herauszudrehen, entspricht somit genau der zur Überwindung der Spin-Bahn-Kopplung notwendigen Energie.

Entsprechend der vorliegenden Symmetrien kann die magnetokristalline Anisotropie durch einen Energieterm

(5.13) $$E_{MKA} = \sum_i K_i \sin^i \theta_{rel}$$

angegeben werden, in dem die K_i den entsprechenden Anisotropiekonstanten der vorliegenden Kristallsymmetrie zugeordnet sind, der Winkel θ_{rel} ist der Winkel zwischen der Magnetisierungsrichtung und der betrachteten Kristallebene.

Die Anisotropieenergie reduziert sich für erhöhte Symmetrie und beträgt in elementaren ferromagnetischen Festkörpern zwischen 10^{-5} und 10^{-6} eV/Atom [34]. Des Weiteren zeigt die magnetokristalline Anisotropieenergie eine starke Temperaturabhängigkeit und verschwindet mit der Curietemperatur. Das magnetische Koerzitivfeld ist ebenfalls stark mit der magnetokristallinen Anisotropie verknüpft. Eine genaue Berechnung der Anisotropieenergie ist alles andere als trivial, es existiert auch kein einfacher Zusammenhang zwischen Größen wie der Elektronendichte entlang einer Kristallorientierung und der zugehörigen Anisotropieenergie. So können etwa Materialien mit identischer Struktur unterschiedliche leichte Richtungen aufweisen (siehe das Beispiel von Eisen in Abbildung 4-17 und Nickel).

Ein erstes Modell der magnetokristallinen Anisotropieenergie unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung wurde von P. Bruno entwickelt [37], der zeigen konnte, dass die Anisotropieenergie der Spin-Bahn-Kopplung im Falle einer mehr als halbvollen 3d-Schale direkt vom Bahnmoment abhängt.

Im Bruno-Modell lautet das Ergebnis für die Stärke der magnetokristallinen Anisotropie $\Delta E_{MA} = \frac{\xi}{4\mu_B}\left(m_l^{leicht} - m_l^{schwer}\right)$.

Man sieht hieran die Abhängigkeit der magnetokristallinen Anisotropieenergie ΔE_{MA} von der Spin-Bahn-Kopplungskonstante ξ und den Erwartungswerte der Bahnmomente m_l entlang der leichten und schweren Richtungen. Ein weiterführender Beitrag stammt von G. van der Laan, der die Berechnungen auch auf weniger als halbgefüllte Schalen erweitern konnte [38].

4.2.10. Das Stoner-Wohlfarth Modell

Beim Stoner-Wohlfarth Modell [40] handelt es sich um eines der wohl am häufigsten verwendeten Modelle zur Berechnung magnetischer Hysteresekurven. Es basiert auf der Wirkung eines externen Magnetfeldes H auf ein Eindomänenteilchen, das in einer Orientierung θ relativ zu dessen leichter Richtung angelegt wird. Die Änderung des externen Feldes führt zu einer kohärenten Rotation der Magnetisierung. Die Richtung der Magnetisierung relativ zur Probe ist durch den Winkel α_{FM} gegeben, die Anisotropiekonstante des Ferromagneten durch K_{FM}.

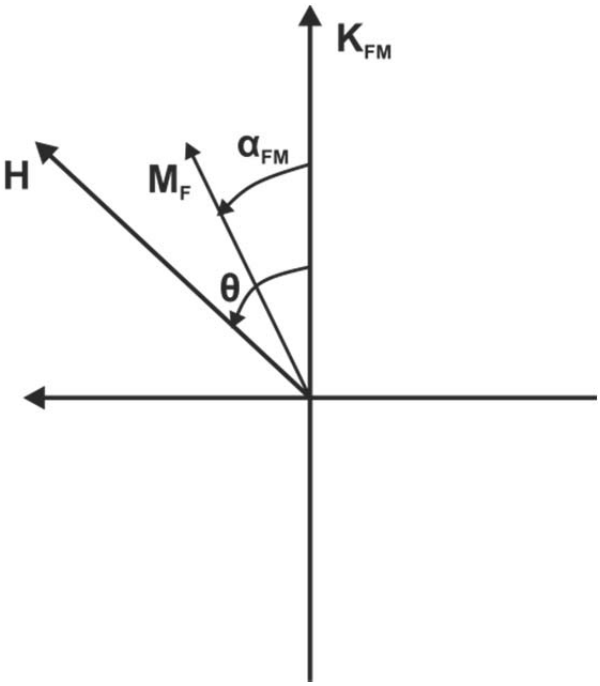

Abbildung 4-18: Anordnung der Winkel im Stoner-Wohlfarth-Modell. Die Anisotropieachse K_{FM} und die Probenmagnetisierung bilden zusammen den Winkel α_{FM}, das externe Feld H und die Anisotropieachse K_{FM} schließen den Winkel θ ein.

Für die Energiedichte eines solchen Systems gilt

(5.14) $$\rho_E = -K_{FM}\sin^2(\alpha_{FM}) - \mu_0 H M_S \cos(\theta - \alpha_{FM}).$$

Durch Minimierung von (5.14) nach α_{FM} und Auftragen von $\cos\alpha_{FM,\min}$ über das externe Feld erhält man die longitudinalen Hysteresekurven des betrachteten Systems. Die transversalen Magnetisierungskurven erhält man entsprechend durch Auftragen von $\sin\alpha_{FM,\min}$. Beispiele für Hysteresesschleifen bei verschiedenen Werte von θ sind in Abbildung 4-19 gezeigt.

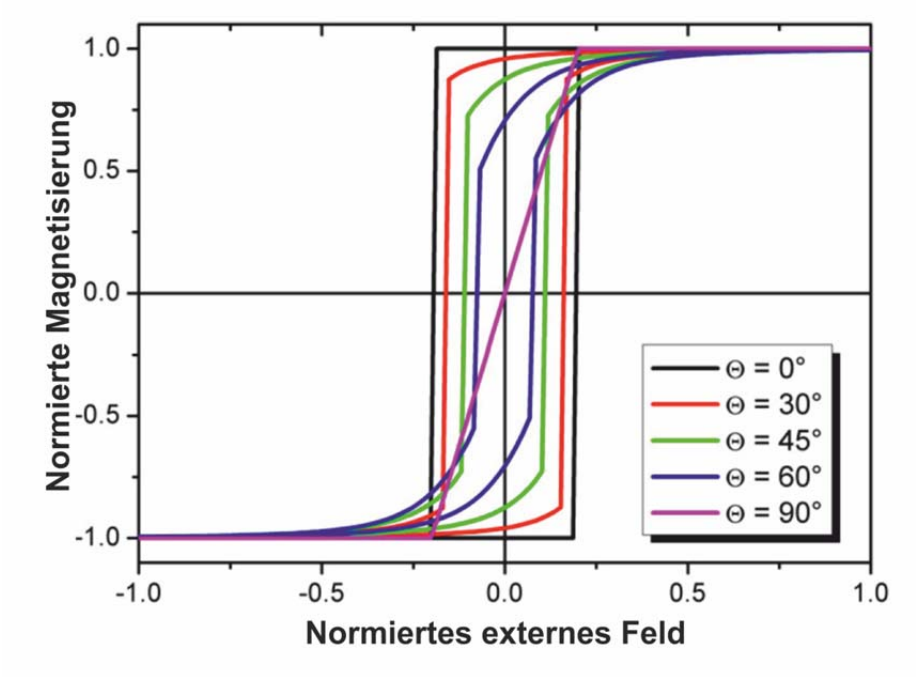

Abbildung 4-19: Mittels des Stoner-Wohlfarth-Modells berechnete Hysteresen für verschiedene Winkel θ von externem Feld und Anisotropieachse (nach [41]).

Für eine parallele Ausrichtung von äußerem Magnetfeld und leichter Richtung $(\theta = 0°)$, ergibt das Stoner-Wohlfarth-Modell eine rechteckige Hysteresekurve, während für eine Orientierung des Magnetfeldes senkrecht zur leichten Richtung $(\theta = 90°)$ ein verschwindendes Koerzitivfeld und eine linear verlaufende Hystereseschleife zu beobachten sind.

Eine weitere Anwendung des Stoner-Wohlfarth Modells besteht in der Bestimmung des Bereichs, in dem sich die Magnetisierung irreversibel ändert. Diesen erhält man, indem man das Magnetfeld $\vec{\mathbf{H}}$ durch seine Komponenten entlang der leichten und schweren Richtung ausdrückt $\left(\vec{\mathbf{H}} = (H_x, H_y)\right)$ und dann für diese Werte die aus den Minimierungsbedingungen von (5.14) erhaltenen Gleichungen löst.

Das Ergebnis dieser Rechnungen ist die Asteroiden-Gleichung

(5.15) $$|H_x|^{2/3} + |H_y|^{2/3} = H_a^{2/3}$$

mit dem Anisotropiefeld $H_a = \frac{2K_{FM}}{\mu_0 M_S}$. Für den Beginn irreversibler Magnetisierungsänderungen ergibt sich folgender Ausdruck:

(5.16)
$$\frac{H_{irr}}{H_a} = \frac{1}{\left[\left(\sin^2\theta\right)^{2/3} + \left(\cos^2\theta\right)^{2/3}\right]^{3/2}}.$$

Die Asteroidengleichung (5.15) erlaubt eine graphische Darstellung (Abbildung 4-20, siehe auch [42]) ihrer stabilen und instabilen Lösungen. H_{irr} ergibt sich aus den transversalen Komponenten der Magnetisierung, die Koerzitivfelder erhält man aus ihren longitudinalen Komponenten. Stabile Lösungen der Asteroidengleichung sind durch gefüllte Pfeile in Abbildung 4-20 dargestellt und sind durch die der leichten Richtung am nächsten liegenden Tangenten bestimmt. Für außerhalb des Asteroiden liegende Felder existieren zwei Lösungen, von denen eine stabil ist, für Felder innerhalb des Asteroiden existieren je zwei stabile und instabile Lösungen.

Wie später zu sehen sein wird, kann das Stoner-Wohlfarth Modell in modifizierter Form unter Einbeziehung eines unidirektionalen Energieterms auch zur Simulation von Exchange-Bias Systemen verwendet werden.

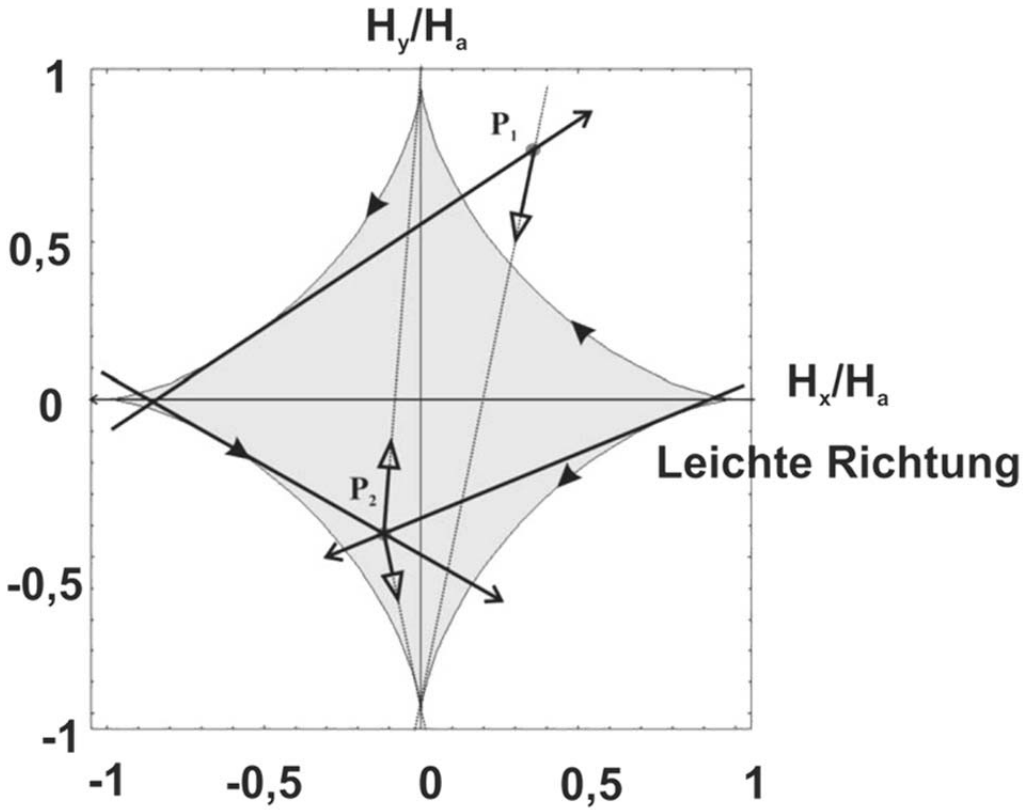

Abbildung 4-20: Stoner-Wohlfarth Asteroid [42]. Der Asteroid liefert eine grafische Darstellung der stabilen Lösungen von (5.16) (gefüllte Pfeile). Für außerhalb des Asteroiden liegende Felder existieren zwei Lösungen, von denen eine stabil ist, für Felder innerhalb des Asteroiden existieren je zwei stabile und instabile Lösungen.

4.3. Grundlagen des Exchange-Bias

Im Jahr 1956 entdeckten Meiklejohn und Bean während ihrer Arbeit an Co-Partikeln eine bis dahin unbekannte magnetische Asymmetrie bei temperaturabhängigen Hysteresemessungen, die durch die Wechselwirkung des ferromagnetischen Cobalts mit der antiferromagnetischen Oxidschicht an der Oberfläche der Partikel erklärt werden konnte [1, 43].

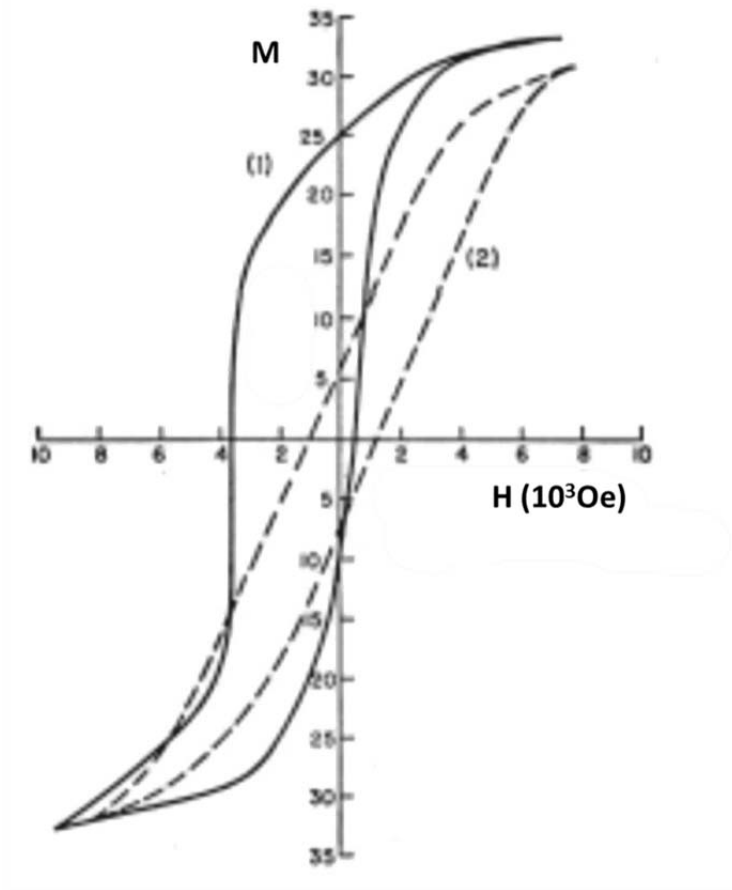

Abbildung 4-21: Erster experimenteller Nachweis des Exchange-Bias an Co/CoO Nanopartikeln von Meiklejohn und Bean im Jahre 1956 (reproduziert aus [1]). Die Messungen wurden an Co/CoO-Partikeln durchgeführt, beide Kurven wurden bei 77 K gemessen. Die gestrichelte Kurve stammt von einer nicht feldgekühlten Probe, der Effekt des Feldkühlens zeigt sich an der Verschiebung der durchgezogenen Kurve und in einer Erhöhung des Koerzitivfeldes.

Dieses in der Folge als ***Exchange-Bias*** oder ***Unidirektionale Austauschwechselwirkung*** bezeichnete Phänomen wurde in der Folge auch in einer Vielzahl anderer Materialsysteme entdeckt und erforscht [2] und wird bis zum heutigen Tage noch kontrovers diskutiert. Zu den verschiedenen Materialsystemen zählen zunächst wie im Falle von Meiklejohn und Bean Partikel und Nanopartikel mit oxidierter Oberfläche, schließlich antiferromagnetische Einkristalle, die mit einer ferromagnetischen Dünnschicht bedeckt sind und schließlich, wie in den meisten experimentellen Studien verwendet,

Systeme dünner Schichten (für eine umfassende Übersicht siehe [2]). Des Weiteren gilt es zwischen oxidischen oder halidischen Antiferromagneten wie CoO oder FeF_2 und metallischen Antiferromagneten wie dem hier verwendeten FeMn oder dem ebenfalls häufig verwendeten IrMn zu unterscheiden. Der Exchange Bias konnte aber auch an Kombinationen eines Ferrimagneten mit einem Ferromagneten sowie in Spin-Glas basierten Systemen oder Heusler-Legierungen festgestellt werden [2].

Die Stärke der unidirektionalen Anisotropie ist sowohl vom Materialsystem als auch von Kristalleigenschaften, Schichtdicken und anderen Parametern wie beispielsweise der Rauigkeit der Grenzfläche abhängig, ist aber im Allgemeinen schwierig zu klassifizieren. Eine Übersicht über die gemessenen Grenzflächenenergien verschiedener Systeme mit oxidischen und metallischen sowie auch nicht-oxidischen/nicht-metallischen Antiferromagneten findet sich ebenfalls in [2], die größten Werte der Grenzflächenenergie wurden hierbei in CoO/Co-Systemen mit Verschiebungen der Hysteresekurven von bis zu 1000 Oe gefunden. Typische Werte des Exchange-Bias für metallische Dünnschichtsysteme bei Raumtemperatur liegen in den meisten Studien zwischen 50 und 200 Oe, die Koerzitivfelder liegen in etwa in derselben Größenordnung.

Trotz einer Vielzahl von Modellen (vgl. 4.3.1 bis 4.3.7) ist es noch nicht gelungen, eine umfassende Theorie des Exchange-Bias Effektes zu entwickeln, die die Kopplungsmechanismen an der Grenzfläche mikroskopisch beschreibt und allgemeingültige und quantitative Voraussagen erlaubt. Darüber hinaus soll in diesem Kapitel auch ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung auf diesem Gebiet gegeben werden, insbesondere soll dabei auf rein metallische Exchange-Bias Systeme, wie das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte FeMn/Co, eingegangen werden (siehe 4.3.9).

Zunächst sollen aber, wie erwähnt, in den folgenden Kapiteln die wichtigsten Modelle, die zur Beschreibung des Exchange-Bias entwickelt wurden, vorgestellt werden. Beginnend mit dem ersten Modell von Meiklejohn und Bean beruhen diese stets aus einem auf dem Stoner-Wohlfarth basierenden Energieterm, dessen Minimierung die Ausrichtung der magnetischen Momente ergibt. Für die Erklärung des Exchange-Bias wird ein unidirektionaler Energieterm hinzugefügt, der durch unkompensierte gepinnte magnetische Momente begründet wird, für deren Auftreten verschiedene Erklärungen herangezogen werden.

4.3.1. Das Meiklejohn&Bean-Modell

Neben der Verschiebung der Hysteresekurve fanden Meiklejohn und Bean eine Veränderung des orientierungsabhängigen Drehmomentverlaufs, hin von einer uniaxialen Anisotropie oberhalb der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur der untersuchten Co/CoO-Partikeln zu einer unidirektionalen Anisotropie unterhalb der Ordnungstemperatur [1]. Die Annahme, dass dieselbe Anisotropie sowohl für die Änderung des Drehmomentes als auch für die Verschiebung der Hysterese verantwortlich ist, rechtfertigte das Hinzufügen eines eben solchen unidirektionalen Anisotropieterms zum

klassischen Stoner-Wohlfarth Modell zur Beschreibung des Exchange-Bias-Systems. Daraus ergibt sich das klassische Meiklejohn & Bean (MB) Modell, das weiterhin auf folgenden Annahmen beruht [42]:

- Die magnetischen Momente im Ferromagneten rotieren geschlossen, die Sättigungsmagnetisierung beträgt M_{FM} , die Dicke t_{FM}
- Antiferromagnet (AF) und Ferromagnet (FM) befinden sich in einem Eindomänenzustand und ihre Grenzfläche ist atomar glatt
- Die Spins im Antiferromagneten sind starr, d.h. sie reagieren nicht auf Änderungen der Magnetisierung des Ferromagneten
- Die Grenzfläche im Antiferromagneten ist vollständig unkompensiert, das heißt, die dort vorliegenden magnetischen Momente weisen alle in die gleiche Richtung
- Es existiert eine Austauschwechselwirkung J_{EB} zwischen AF und FM über die Grenzfläche hinweg
- Der Antiferromagnet besitzt in der Schichtebene eine uniaxiale Anisotropie K_{AF} , die Anisotropie des Ferromagneten wird als K_{FM} bezeichnet

Der Energieterm für das klassische MB-Modell lautet somit

(6.1) $$E_{MB} = -\mu_0 H M_{FM} t_{FM} \cos(\theta - \alpha_{FM}) + K_{FM} t_{FM} \sin^2 \alpha_{FM} - J_{EB} \cos \alpha_{FM}$$

Aufstellen der Minimierungsbedingungen von (6.1) nach α_{FM} und Lösen der Gleichungen führt auf die zwei Koerzitivfelder

(6.2) $$H_{C1} = \frac{2K_{FM} t_{FM} + J_{EB}}{\mu_0 M_{FM} t_{FM}} \text{ und } H_{C2} = \frac{2K_{FM} t_{FM} - J_{EB}}{\mu_0 M_{FM} t_{FM}},$$

welche den beiden Hysteresenästen zugeordnet werden können. Aus den Koerzitivfeldern H_{C1} und H_{C2} lassen sich nun die Verschiebung der Hysterese und ihr Koerzitivfeld berechnen, also

(6.3) $$H_C = \frac{-H_{C1} + H_{C2}}{2} \text{ und } H_{EB} = \frac{H_{C1} + H_{C2}}{2},$$

was mit (6.2) zu folgenden Ergebnissen führt:

(6.4) $$H_C = \frac{2K_{FM}}{\mu_0 M_{FM}} \text{ und}$$

(6.5) $$\mathrm{H}_{EB} = \frac{-J_{EB}}{\mu_0 M_{FM} t_{FM}}.$$

(6.4) und (6.5) charakterisieren den Extremfall eines Exchange-Bias Systems, da diese Beziehungen unter den Voraussetzungen einer vollständig unkompensierten Grenzfläche mit verschwindender Rauigkeit abgeleitet wurden. Die Verschiebung der Hysterese ist proportional zur Austauschenergie

an der Grenzfläche und invers proportional zur Schichtdicke des Ferromagneten. Das Koerzitivfeld ist proportional zur Anisotropie des Ferromagneten.

Eine Abschätzung des Exchange-Bias aus (6.5) unter Verwendung der antiferromagnetischen Austauschkonstante für J_{EB} ergibt eine Verschiebung der Hysterese, die beispielsweise für ein CoO/Co-System mit einer 10 nm dicken ferromagnetischen Schicht etwa 2800 Oe betragen würde [42] und somit weit über allen experimentell erhaltenen Ergebnissen liegt. Die Reduktion der Kurvenverschiebung in der experimentellen Realität wird zum einen von der strukturellen Rauigkeit der Grenzfläche und dem möglichen Abweichen von einer einheitlichen magnetischen Struktur, z.B. durch das mögliche Auftreten von Domänen, verursacht. Zum anderen ist auch der genaue Wert von J_{EB} auch für ein ideales Modellsystem nicht bekannt, so dass auf vernünftig scheinende Annahmen zurückgegriffen werden muss. So ist J_{EB} typischerweise im Bereich zwischen den Austauschkonstanten des FM und des AF zu wählen und beträgt somit etwa $1{,}5 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{J/m^2}$ [44].

Für eine realistischere Modellierung der unidirektionalen Anisotropie kann eine Rotation der magnetischen Momente des Antiferromagneten um einen Winkel α_{AF} zugelassen werden. Dies führt zu folgendem Energieterm, der als *realistisches Meiklejohn&Bean-Modell* bezeichnet wird:

(6.6)

$$E_{MB} = -\mu_0 H M_{FM} t_{FM} \cos(\theta - \alpha_{FM}) + K_{FM} t_{FM} \sin^2 \alpha_{FM} + K_{AF} t_{AF} \sin^2 \alpha_{AF} - J_{EB} \cos(\alpha_{FM} - \alpha_{AF}) .$$

Auch hier können H_{EB} und H_c wieder durch Minimierung des Energieterms erhalten werden.

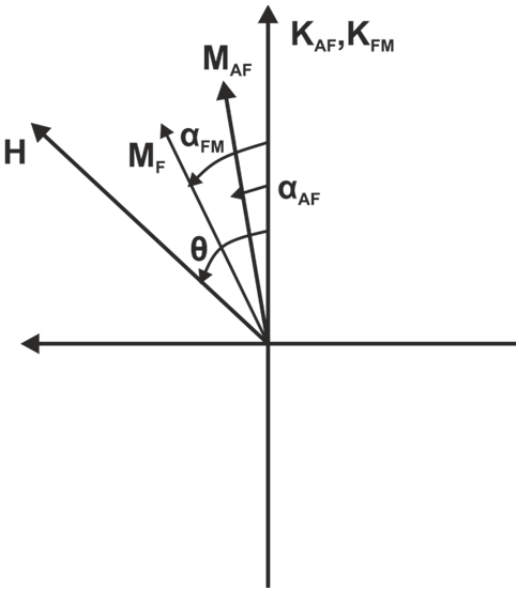

Abbildung 4-22: Definition der verwendeten Winkel anhand des realistischen Meiklejohn&Bean-Modells [42]. K_{AF} und K_{FM} bezeichnen die Anisotropien von Antiferromagneten und Ferromagneten und sind entlang der leichten Richtung des Systems ausgerichtet. α_{FM} und α_{AF} bezeichnen die relativen Orientierungen der Magnetisierungen von Antiferromagneten und Ferromagneten zur leichten Richtung. Das externe Feld H nimmt den Winkel θ zur leichten Richtung ein.

Das Verhalten der Magnetisierung hängt für das realistische Meiklejohn&Bean-Modell hauptsächlich vom Parameter

(6.7) $$R \equiv \frac{K_{AF} t_{AF}}{J_{eb}}$$

ab, also dem Verhältnis von Anisotropie des Antiferromagneten und der Austauschkopplung an der Grenzfläche. Nur Werte $R > 1$ führen in der Simulation zu einer Verschiebung der Hysterese, die mit einer reversiblen Rotation der Magnetisierung des Antiferromagneten verbunden ist. Dominiert hingegen die Austauschkopplung, so findet eine 360°-Rotation der antiferromagnetischen Momente statt, was zwar zu einem erhöhten Koerzitivfeld, aber nicht zu einem Exchange-Bias führt [42]. Aus der Bedingung $R > 1$ und (6.7) folgt außerdem die Existenz einer kritischen Dicke der antiferromagnetischen Schicht

(6.8) $$t_{AF,krit} = \frac{J_{EB}}{K_{AF}},$$

ein Verhalten, das auch experimentell bestätigt werden kann [2].

4.3.2. Néel's Modell des Exchange-Bias

Einer der ersten Ansätze, um die Diskrepanz zwischen den experimentellen Ergebnissen und der theoretischen Voraussage des Meiklejohn&Bean Modells zu erklären, wurde von Louis Néel entwickelt [45]. In seinem Modell wird eine Domänenwand im Antiferromagneten angenommen, die parallel zur Grenzfläche verläuft. Die Bildung der Wand reduziert die Austauschenergie des Systems und führt zu einer deutlich kleineren Verschiebung der Hysterese. Auch im Néel-Modell ist dazu eine Mindestdicke des Antiferromagneten von Nöten. Das Konzept einer Domänenwand sowohl in Néelscher- als auch in Blochscher Form findet sich auch in weiteren Modellen zur Erklärung des Exchange-Bias wieder.

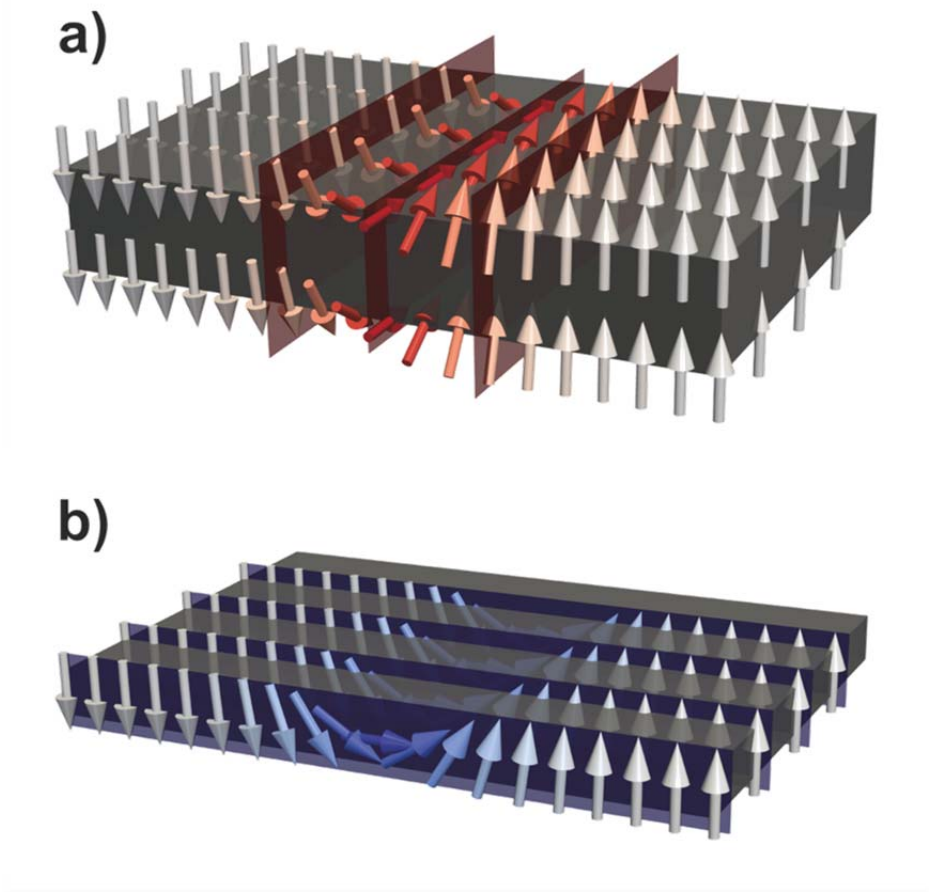

Abbildung 4-23: Vergleich zwischen Bloch- und Néelwand, nach [46]. Im Falle einer Blochwand (a) dreht sich die Magnetisierung immer parallel zur Wandebene und damit aus der Schichtebene heraus, im Falle einer Néelwand (b) verbleibt die Magnetisierung in der Schichtebene, sie ist bei dünnen Schichten energetisch günstiger als die Blochwand.

4.3.3. Das Malozemoff-Modell

Ein weiterer Mechanismus zur Erklärung des Exchange-Bias unter Einbeziehung einer zufälligen Verteilung von Rauigkeiten an der AF/FM-Grenzfläche wurde von Malozemoff entwickelt [47]. Das durch

die Rauigkeiten veränderte Austauschfeld führt zum Verkanten der magnetischen Momente und schließlich zur Bildung von Domänen in der antiferromagnetischen Schicht. Die Domänenwände sind hierbei senkrecht zur Grenzfläche orientiert. Diese Annahme führt zur Reduzierung des Exchange-Bias im Falle einer vollständig unkompensierten Grenzfläche. Sie kann aber auch das Auftreten einer unidirektionalen Anisotropie an Proben mit nominell kompensierten Grenzflächen erklären. Eine quantitative Beschreibung der Domänen im Antiferromagneten lässt sich durch die Einbeziehung ihres Durchmessers $L \approx \pi\sqrt{A_{AF}K_{AF}}$ erhalten. A_{AF} bezeichnet die Steifheit der Domänen, also den Wiederstand gegen eine gegenseitige Verkantung der magnetischen Momente des Antiferromagneten [42].

Man gelangt durch Minimierung des Energieterms zu einer Formel für die Stärke des EB-Feldes, es gilt

(6.9) $$H_{EB} = \frac{2z\sqrt{A_{AF}K_{AF}}}{\pi^2 M_{FM} t_{FM}}.$$

Die Größe z ist etwa von der Größenordnung eins und berücksichtigt die durch strukturelle Unregelmäßigkeiten hervorgerufenen Spannungen an der Grenzfläche.

Das Malozemoff-Modell erzielt beispielsweise für ein CoO/Co- System hervorragende Ergebnisse bei der Voraussage von H_{EB} [42]. Experimentelle Untersuchungen der Grenzflächenstruktur zeigen jedoch Abweichungen zu dieser Theorie und weisen auf noch kompliziertere Mechanismen hin [48-50].

4.3.4. Das Domain-State Modell

Das von Nowak et al. im Jahre 2002 eingeführte *Domain-State Modell* ist ein weiteres, auf Domänenbildung im Antiferromagneten beruhendes Modell zur Beschreibung des Exchange-Bias [51]. Es wird angenommen, dass die antiferromagnetische Schicht Eigenschaften eines verdünnten (also mit Fehlstellen versehenen) Ising-Antiferromagneten besitzt, und dieser beim Feldkühlen einen Phasenübergang von einem paramagnetischen in einen antiferromagnetischen Zustand bei einer verdünnungsabhängigen Temperatur T_N erfährt.

Die Energie des Systems wird durch einen Hamiltonian beschrieben, der für Ferromagnet, Antiferromagnet und die Grenzfläche Heisenberg-Terme (5.1) mit den Austauschenergien J_{FM}, J_{AF} und J_{grenz} enthält, die leichten Richtungen von Antiferromagnet und Ferromagnet sind parallel zueinander ausgerichtet (siehe Abbildung 4-24) [51]. Beim Anlegen eines magnetischen Feldes bildet der Antiferromagnet Domänen mit Spin-Glas-ähnlichem Verhalten aus, deren Bildung durch die statistischen Schwankungen der Defektdichte in beiden antiferromagnetischen Untergittern begünstigt wird. Das dadurch entstehende Nettomoment koppelt an das externe Feld, die zur Bildung von Do-

mänenwänden notwendige Energie wird durch den Verlauf der Wände durch nichtmagnetische Defekte minimiert. Temperaturabhängige Messungen des Exchange-Bias [52] sowie Untersuchungen an Systemen mit unterschiedlichen induzierten Defektdichten [53] zeigen gute Übereinstimmungen zu der beschriebenen Theorie und lassen diese realistisch erscheinen.

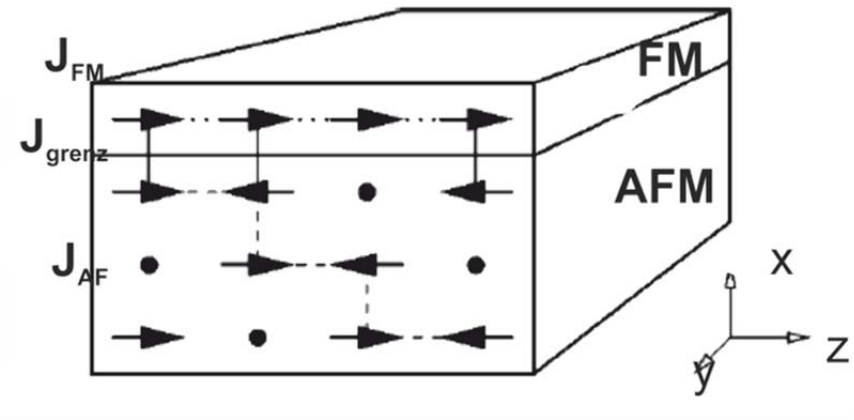

Abbildung 4-24: Schematische Darstellung des Domain-State-Modells. Der Antiferromagnet enthält Fehlstellen („verdünnter AF"), die wie im Text beschrieben die Ausbildung von Domänen begünstigen (reproduziert aus [51]). J_{FM}, J_{grenz} und J_{AF} geben die Austauschenergien im Ferromagneten, an der Grenzfläche und im Antiferromagneten an.

4.3.5. Das Mauri-Modell

Das *Mauri-Modell* [54] zeigt starke Ähnlichkeit zum realistischen Meiklejohn&Bean Modell (Kapitel 4.3.1) und geht von identischen Annahmen des Verhaltens von ferromagnetischen und antiferromagnetischen magnetischen Momenten aus. Zusätzlich jedoch wird im Mauri-Modell die Entwicklung einer Domänenwand parallel zur Oberfläche angenommen, deren Konfiguration in Abbildung 4-25 gezeigt ist und die einen zusätzlichen Energieterm $2\sqrt{A_{AF}K_{AF}}\left(1-\cos\alpha_{AF}\right)$ zum Stoner-Wohlfarth Modell beiträgt.

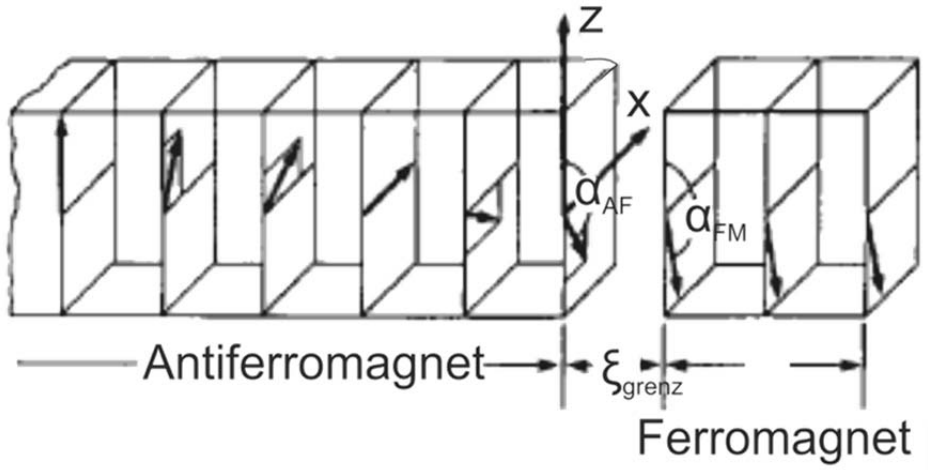

Abbildung 4-25: Schema des Mauri-Modells, reproduziert aus [54]. Die Dicke der Grenzfläche wird mit ξ_{grenz} bezeichnet, der Austauschparameter J_{EB} skaliert mit ihrem reziproken Wert. $\alpha_{AF,FM}$ bezeichnen die jeweiligen Winkel der magnetischen Momente in Antiferromagnet und Ferromagnet.

Die magnetischen Momente in der obersten Lage des Antiferromagneten weisen einen Winkel α_{AF} zur leichten Richtung auf, die Momente in tieferen Lagen zeigen eine Rotation zur leichten Richtung hin und bilden dadurch die genannte Domänenwand aus. Der vollständige Energieterm des Mauri-Modells lautet:

(6.10)
$$E_{MB} = -\mu_0 H M_{FM} t_{FM} \cos(\theta - \alpha) + K_{FM} t_{FM} \sin^2 \alpha - J_{EB} \cos(\alpha - \alpha_{AF}) - 2\sqrt{A_{AF} K_{AF}} \left(1 - \cos \alpha_{AF}\right) .$$

Ebenso wie im MB-Modell ist der Wert des mit der Dicke der Grenzschicht ξ_{grenz} und A_{AF} zusammenhängenden Austauschparameters J_{EB} unbekannt. Realistische Werte liegen in einem Bereich zwischen den Austauschkonstanten des Ferromagneten und des Antiferromagneten (siehe auch 4.3.1).

Schreibt man den Ausdruck (6.10) für die gesamte magnetische Energie in Einheiten von $2\sqrt{A_{AF} K_{AF}}$ so folgt aus der Parametrisierung $e = \frac{E}{2\sqrt{A_{AF} K_{AF}}}$ (Energie pro Einheitsfläche einer 90°-Domänenwand im AF), $\lambda = \frac{J_{EB}}{2\sqrt{A_{AF} K_{AF}}}$, $\mu = \frac{K_{FM} t_{FM}}{2\sqrt{A_{AF} K_{AF}}}$ und $h = \frac{\mu_0 H M_{FM} t_{FM}}{2\sqrt{A_{AF} K_{AF}}}$ folgender Ausdruck für e:

(6.11) $$e = k(1-\cos\alpha) + \mu\cos^2\alpha + \lambda\left[\cos\left(\alpha_{AF} - \alpha\right)\right] + (1-\cos\alpha_{AF}).$$

Daraus folgen zwei Grenzfälle für dominierende Austauschwechselwirkungen $\left(\lambda >> 1\right)$ einerseits und für eine dominierende Anisotropie des Antiferromagneten andererseits $(\lambda << 1)$. Für die Verschiebung der Hysterese ergeben sich daraus die Werte

(6.12) $$\begin{aligned} H_{EB} &= \frac{-J_{EB}}{\mu_0 M_{FM} t_{FM}} \text{ für } \lambda << 1 \text{ und} \\ H_{EB} &= -2\frac{\sqrt{A_{AF} K_{AF}}}{\mu_0 M_{FM} t_{FM}} \text{ für } \lambda >> 1 \end{aligned}.$$

Im ersten Fall entspricht das Ergebnis dem bereits für das Meiklejohn&Bean-Modell erhaltenen Wert. Für $\lambda >> 1$ ergibt das Mauri-Modell eine reduzierte Verschiebung der Kurve, die neben den Einflüssen der ferromagnetischen Schicht hauptsächlich von den Charakteristiken der Domänenstruktur abhängt. Die $\frac{1}{t_{FM}}$-Abhängigkeit von H_{EB} ist weiterhin in beiden Grenzfällen gegeben.

4.3.6. Mikroskopische Beobachtungen der Domänenstruktur in EB-Systemen

Dass tatsächlich eine Beeinflussung der antiferromagnetischen Domänenstruktur durch den obenliegenden Ferromagneten vorliegt, konnte das erste Mal im Jahre 2000 von Nolting et al. gezeigt werden [55]. Mit Hilfe von elementselektiver Photoelektronenmikroskopie konnte unter Ausnutzung des zirkularen Röntgendichroismus (XMCD) sowie des Lineardichroismus (XMLD) als Kontrastmechanismen [56] in einem $LaFeO_3$/Co-System sowohl eine Domänenstruktur im Ferromagneten als auch im Antiferromagneten nachgewiesen werden, deren Form und Spinausrichtung direkt miteinander korreliert waren. Abbildung 4-26 zeigt die Ergebnisse der entsprechenden Messungen, die in ähnlicher Form später auch an FeMn/Co-Systemen vorgenommen wurden und auch dort den Nachweis einer korrelierten Domänenstruktur erbrachten [49].

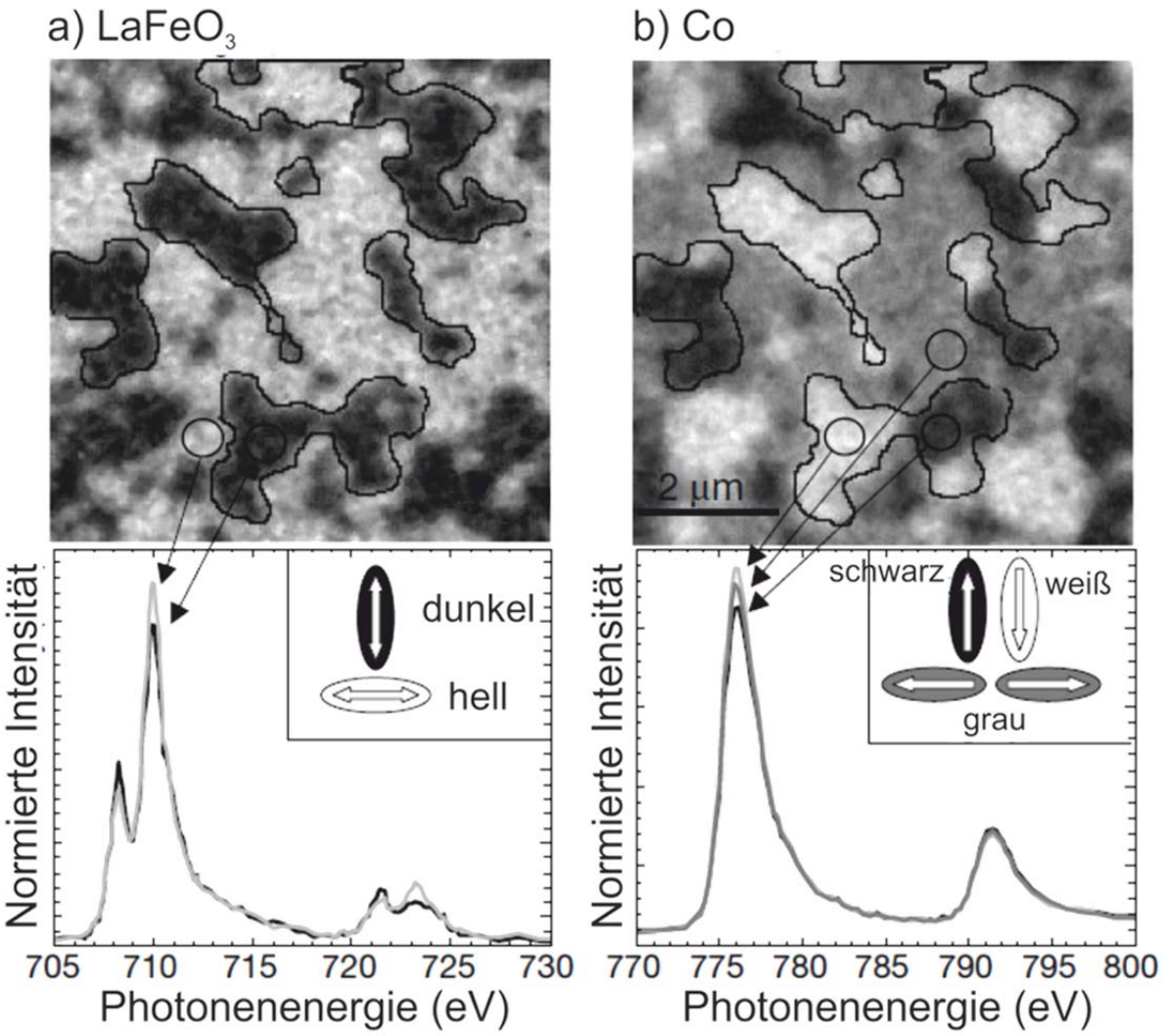

Abbildung 4-26: Erster Nachweis der gegenseitigen Beeinflussung von antiferromagnetischer und ferromagnetischer Domänenstruktur durch elementselektive Photoelektronenmikroskopie [55]. Die antiferromagnetische Struktur in a) wurde mit Hilfe des Röntgenlineardichroismus (XMLD) als Kontrastmechanismus aufgenommen, der sensitiv auf die Orientierung der Magnetisierung reagiert. Die Domänenstruktur des Ferromagneten wurde durch Ausnutzung des XMCD-Kontrasts erhalten, der von unkompensierten magnetischen Momenten verursacht wird.

4.3.7. Das Spin-Glas Modell

Das Spin-Glas Modell von Radu et al. [42, 50] wurde zur Erklärung der gegenseitigen Beziehungen zwischen dem Exchange-Bias und dem Koerzitivfeld entwickelt. In ihm wird ein magnetischer Zustand der AF/FM-Grenzfläche betrachtet, der sich ähnlich einem Spin-Glas-System verhält.

Tatsächlich konnte das Auftreten von Exchange-Bias mehrfach in Spin-Glas-Systemen beobachtet werden [57-60]. Radu definierte folgende Voraussetzungen für ein solches Modell [42]:

- Die Grenzfläche zwischen FM und AF ist ein Spin-Glas-artiges, verkantetes Spin-System
- Die Verschiebung der Hysterese wird von eingefrorenen unkompensierten Spins im Antiferromagneten verursacht

- Grenzflächennahe Spins im Antiferromagneten mit niedriger Anisotropie tragen zum Koerzitivfeld bei, indem sie mit dem Ferromagneten mitrotieren.

Der AF enthält also zwei verschiedene unkompensierte Magnetisierungszustände. Ein Teil besitzt eine hohe Anisotropie, die die Orientierung der Spins in der durch den AF vorgegebenen Richtung hält, der andere Teil der Spins ist dank einer niedrigeren Anisotropie in der Lage, über die Austauschenergie den Spins des Ferromagneten und damit einem äußeren Magnetfeld zu folgen. Der letztere Teil ähnelt in seinem Verhalten einem Spin-Glas und ist dazu geeignet, die in EB-Systemen auftretende Erhöhung des Koerzitivfeldes zu erklären. Das Zustandekommen der unkompensierten rotierbaren Momente wird durch Unregelmäßigkeiten an der Grenzfläche wie Rauigkeiten, Vermischung der beiden Schichten und andere strukturelle Inhomogenitäten gerechtfertigt. Es handelt sich quasi um einen Übergangsbereich zwischen dem Ferromagneten und dem Antiferromagneten mit verringerter Anisotropie.

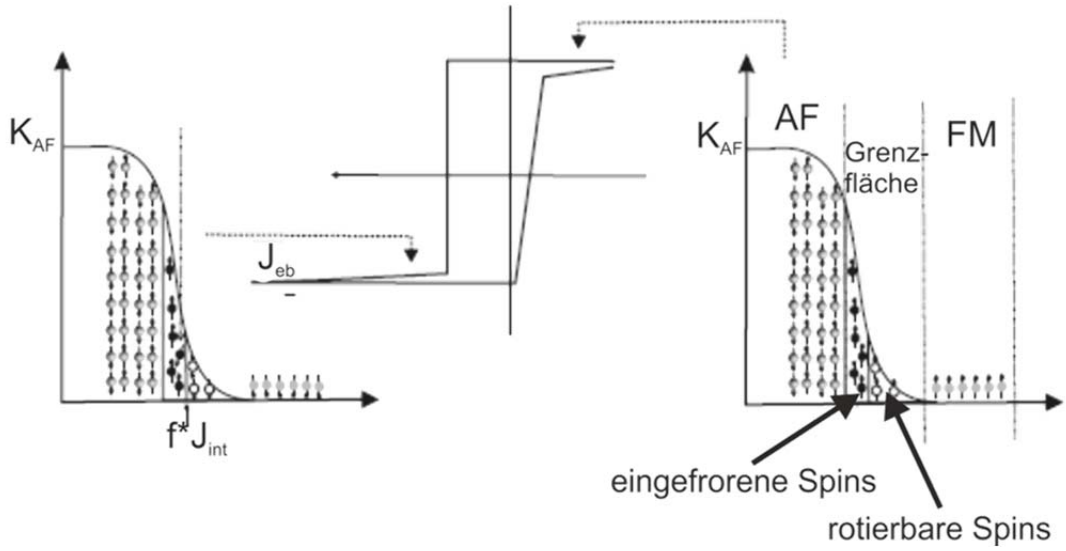

Abbildung 4-27: Schema des Spin-Glas-Modells von Radu et al. [42]. Der Antiferromagnet enthält nahe der Grenzfläche eine gewisse Menge rotierbarer Spins, die die Erhöhung des Koerzitivfeldes der Probe verursachen. Unterhalb der rotierbaren Spins befinden sich bedingt durch den Feldkühlprozess eingefrorene Spins mit höherer Anisotropie. Durch deren beim Herunterkühlen im Magnetfeld induzierte Vorzugsrichtung entsteht der Exchange-Bias, also die Verschiebung der Hysteresekurve.

Der Energiebeitrag dieser Grenzschicht kann durch eine effektive uniaxiale Anisotropie K_{SG} beschrieben werden, die im Mittel einen Winkel γ zur leichten Richtung des Antiferromagneten einnimmt. Die ebenfalls reduzierte Austauschenergie sei durch $J_{EB,eff}$ gegeben. Auch für das Spin-Glas-Modell lässt sich somit ein an das Stoner-Wohlfarth-Modell angelehnter Energieterm aufstellen. Es gilt:

(6.13)
$$\begin{aligned} E_{SG} &= -\mu_0 H M_{FM} t_{FM} \cos(\theta - \alpha_{FM}) + K_{FM} t_{FM} \sin^2 \alpha_{FM} + K_{AF} t_{AF} \sin^2 \alpha_{AF} \\ &+ K_{SG} \sin^2 \left(\alpha_{FM} - \gamma\right) - J_{EB,eff} \cos(\alpha_{FM} - \alpha_{AF}) \end{aligned} .$$

Zur Vereinfachung soll die Anisotropie des Ferromagneten zu $K_{FM} = 0$ angenommen werden[4]. Ebenso soll der vergleichsweise schwache Einfluss der Zeeman-Energie auf die Spins der Grenzschicht hier vernachlässigt werden.

Die zwei Phasen der unkompensierten Magnetisierung im AF sind in Abbildung 4-27 gezeigt. Herrscht nach dem Feldkühlen noch eine parallele Ausrichtung beider Komponenten vor, so folgen bei einer Umkehr der magnetischen Feldrichtung nur die rotierbaren magnetischen Momente dem äußeren Feld. Der Großteil der tieferliegenden eingefrorenen Momente ändert seine Orientierung hingegen nicht. Es ist jedoch vorstellbar, dass ein gewisser Teil der eingefrorenen Momente durch wiederholtes Ändern des äußeren Feldes eine leichte Verkippung erfährt, der sogenannte *Trainingseffekt* (siehe Kapitel 4.3.8). Durch weiteres Einführen eines Konversionsfaktors f, der die Qualität der Grenzfläche beschreibt ($f = 1$ stellt eine perfekte Grenzfläche dar, $f = 0$ perfekte „Unordnung“) und die daraus folgende, weiterführende Parametrisierung

(6.14)
$$\begin{aligned} K_{eff} &= (1 - f) J_{EB} \\ J_{EB,eff} &= f J_{EB} \end{aligned}$$

worin J_{EB} die maximale Austauschenergie zwischen FM und AF beschreibt, lässt sich der Energieterm (6.13) für ein effektives Feld

(6.15)
$$h = \frac{H}{\dfrac{f J_{EB}}{\mu_0 M_{FM} t_{FM}}} = \frac{H}{f H_{EB,MB}}$$

und einen reduzierten Term (6.7)

(6.16)
$$r = \frac{K_{AF} t_{AF}}{f J_{EB}} = R / f$$

umschreiben. Ansetzen der Minimierungsbedingung nach α_{FM} und α_{AF} führt dann auf

(6.17)
$$\begin{aligned} &h \sin\left(\theta - \alpha_{FM}\right) + \frac{(1-f)}{f} \sin\left(2\left(\alpha_{FM} - \gamma\right)\right) + \sin\left(\alpha_{FM} - \alpha_{AF}\right) = 0 \\ &r \sin\left(2\alpha_{AF}\right) - \sin\left(\alpha_{FM} - \alpha_{AF}\right) = 0 \end{aligned} ,$$

diese Gleichungen können wiederum numerisch gelöst werden und führen auf Lösungen für Exchange-Bias und Koerzitivfeld.

---

[4] Die Anisotropiekonstante des Ferromagneten ist in der Regel deutlich geringer als die des Antiferromagneten und kann deshalb zur Vereinfachung der Berechnung gleich Null gesetzt werden.

Der Term $H_{EB,MB} = \frac{J_{EB}}{\mu_0 M_{FM} t_{FM}}$ in Gleichung (6.15) bezeichnet das aus dem MB-Modell erhaltene EB-Feld.

Simulationen von winkelabhängigen Hysteresen an einem IrMn/CoFe-System durch Variation der Parameter r und f ergeben eine beeindruckende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen einschließlich der asymmetrischen Winkelabhängigkeiten von H_{EB} und H_C [50].

Zusammengefasst liefert das Spin-Glas Modell ein hervorragende quantitative Beschreibung vieler typischer Eigenschaften eines EB-Systems (für weiterführende Informationen siehe [42]), eine Einschränkung besteht jedoch in der experimentellen Zugänglichkeit des verwendeten Ordnungsparameters f, dessen Bestimmung durch einen Fitprozess nicht zwingend zu einer Übereinstimmung mit dem realen Wert führen muss. Ebenso konnte die extrem langsame Dynamik eines typischen Spin-Glas Systems in EB Proben nicht gezeigt werden, für lange Beobachtungszeiten sollte beim Vorliegen eines solchen Mechanismus ein langsames Absinken der Remanenzmagnetisierung beobachtet werden können.

4.3.8. Phänomenologie des Exchange-Bias

Nachdem nun in den vorangegangenen Kapiteln verschiedene Modelle des Exchange-Bias präsentiert wurden, soll in diesem Kapitel nun auf einige experimentelle Besonderheiten dieser Systeme eingegangen werden.

Ein wichtiger experimenteller Befund an Exchange-Bias-Systemen war der, dass der Exchange-Bias bereits bei Temperaturen unterhalb der Néel-Temperatur verschwindet, und zwar je deutlicher, je dünner die antiferromagnetische Schicht ist. Die Temperatur, ab der ein Verschwinden des EB festgestellt werden kann, wird als **Blocking-Temperatur** bezeichnet. Diese lässt sich im Rahmen des Spin-Glas-Models (siehe Kapitel 4.3.7) über eine Temperaturabhängigkeit der Anisotropie des Antiferromagneten begründen. Überschreitet die Anisotropie einen kritischen Wert, so tritt Exchange-Bias auf. Im Gegensatz dazu beginnt das Koerzitivfeld schon bei höheren Temperaturen unterhalb der Néel-Temperatur zu steigen. Weitere experimentelle Untersuchungen zu Blocking-Temperaturen und Modelle zu deren Beschreibung sind unter anderem in [61-64] zu finden.

Ein weiterer experimenteller Befund ist der, dass nach der Herstellung einer Exchange-Bias-Probe und Durchführung des Feldkühlprozesses in den ersten aufeinanderfolgenden Hysteresemessungen typischerweise eine Reduzierung des Exchange-Bias und des Koerzitivfeldes zu registrieren ist, die sich bei wiederholtem Durchfahren des externen Feldes schließlich auf einen Gleichgewichtswert einstellen.

Dieser sogenannte **Trainingseffekt** wird der unstabilen magnetischen Struktur des Antiferromagneten nach dem Feldkühlprozess zugeschrieben [65]. Messungen des Trainingseffekts zeigten jedoch

irreversible Veränderungen der Domänenstruktur im Antiferromagneten, die auch in magnetischer Sättigung Bestand hatten [61, 66-68]. Diese Veränderungen spielen eine große Rolle für den Trainingseffekt, auch wenn die genauen Mechanismen zur Entstehung des Effektes noch nicht abschließend geklärt werden konnten. Néel beschrieb den Trainingseffekt über eine Verkippung von Grenzflächendomänen [45], während andere Arbeiten den Trainingseffekt über positive und negative Austauschkopplungen zwischen den Körnern der antiferromagnetischen Lage beschreiben konnten [65]. Ein weiteres Modell erklärt die Veränderung von Exchange-Bias und Koerzitivfeld nach mehreren Felddurchläufen durch Abweichungen der Grenzflächenmagnetisierung von ihrem Gleichgewichtszustand [69]. Diese Domänenstruktur fungiert als Startpunkt der Magnetisierungsumkehr und lässt sich mit dem Domain-State-Modell (Kapitel 4.3.4) verknüpfen [55].

4.3.9. Weitere Ansätze zur Modellierung von EB-Systemen und die Erklärung von asymmetrischen Hysteresen

Neben den in den vorangegangenen Unterkapiteln beschriebenen Ansätzen zur Modellierung von Exchange-Bias Systemen, deren Motivation in erster Linie eine allgemeine Erklärung des untersuchten Phänomens war, existieren auch einige Arbeiten, deren Ansatz nicht die Erklärung allgemeiner Eigenschaften von EB-Systemen ist, sondern die vielmehr die speziellen Charakteristiken der untersuchten Probensysteme berücksichtigen. Teile davon finden sich auch in den in dieser Arbeit untersuchten Systemen wieder, weswegen innerhalb dieses Kapitels näher auf diese spezifischen Untersuchungen eingegangen werden soll.

In der Arbeit von Mewes et al. [70-74] wurden FeMn/FeNi-Systeme mit kubischer Struktur untersucht, deren winkelabhängiges Verhalten durch das Hinzufügen eines der kubischen Struktur entsprechenden, vierzähligen Anisotropieterms beschrieben wurde. Die gesamte Gibbsche freie Energie des Systems wird dann durch folgenden Ausdruck beschrieben [71]:

(6.18) $$g = -K_1 \cos\theta + K_4 \sin^2\theta \cos^2\theta - HM_{FM} \cos\left(\theta - \alpha_{FM}\right).$$

In der Arbeit von Camarero et al. [44] wird das häufige Auftreten von Asymmetrien im magnetischen Umkehrprozess ebenfalls mit Hilfe des Stoner-Wohlfarth Modelles beschrieben. In dieser Arbeit, die auf Messungen an IrMn/Co-Schichtsystemen beruht, wird folgender Energieterm angenommen:

(6.19) $$E = -M_{FM} H \cos\left(\theta - \alpha_{FM}\right) + K_E \sin(\alpha_{FM}) + K_U \sin^2(\alpha_{FM}),$$

die Winkelbezeichnungen sind gegenüber der Originalveröffentlichung an die in dieser Arbeit verwendete Definition angepasst. Mit Hilfe von (6.19) wurden auch hier die azimutalen Messungen von H_{EB} und H_C simuliert, die Anisotropieparameter $K_{E,U}$ in [44] sind keiner konkreten Schicht zugeordnet und werden durch Fitten der senkrecht zur Feldkühlrichtung gemessenen Hysterese ermittelt.

Es gilt $K_E = H_{EB} M_S$ und $K_U = \frac{1}{2} H_K M_S$ mit dem Anisotropiefeld H_K Der unidirektionale Term in (6.19) (wie in allen anderen Modellen) führt zu einer Verschiebung des Stoner-Wohlfarth-Asteroiden (siehe Abbildung 4-28).

Die geometrische Betrachtung des beschriebenen Systems ergibt dann folgendes Bild: Hysteresemessungen, die nicht parallel zur Richtung von K_1 durchgeführt werden, verlaufen außerhalb des Symmetriezentrums des Asteroiden, was sich in einem asymmetrischen Verlauf der auf- beziehungsweise absteigenden Hysteresenäste äußert. Ebenso lässt sich in diesem System auch der Winkelbereich ablesen, innerhalb dessen eine reversible Umkehr der Magnetisierung stattfindet. Für diesen Übergang lässt sich ein kritischer Winkel $\alpha_C = \arctan \frac{2K_U}{K_E}$ definieren. Die Folgerung von Camarero et al. ist, dass Asymmetrien eine intrinsische Eigenschaft von EB-Systemen sind, die durch die unidirektionale Anisotropie und somit durch das Feldkühlen verursacht werden. Eine mikroskopische Erklärung für dieses Verhalten wird allerdings nicht erbracht.

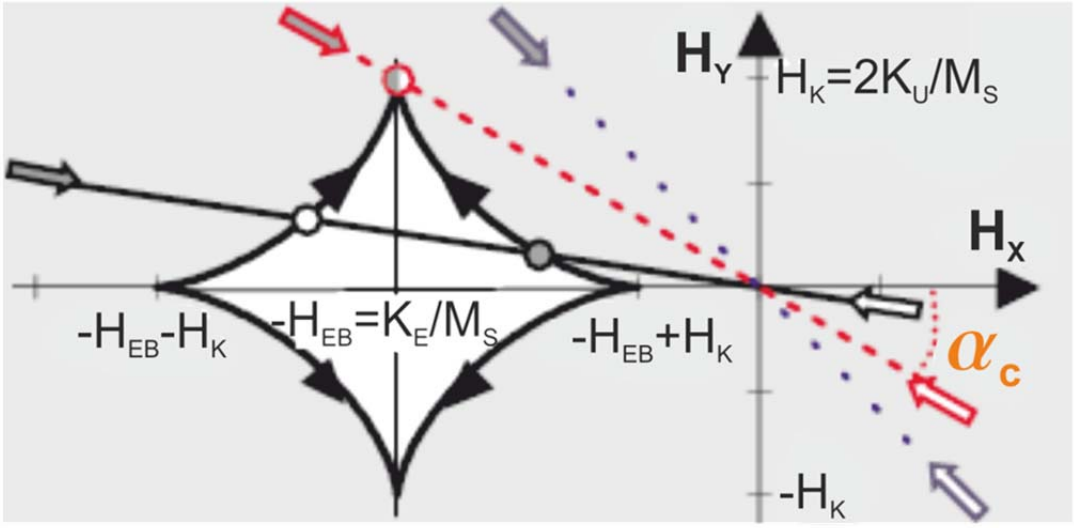

Abbildung 4-28: Der durch die unidirektionale Wechselwirkung verschobene Stoner-Wohlfarth-Asteroid erklärt das Auftreten von asymmetrischen Hysteresen bei Exchange-Bias Systemen [44]. Der Asteroid ist durch das Exchange-Bias Feld H_{EB} sowie das Anisotropiefeld H_K definiert. Der kritische Winkel α_C gibt den Übergang von einem reversiblen Verhalten der Magnetisierung zu einem irreversiblen Verhalten an.

Weitergehende Arbeiten von Jimenez et al. auf diesem Gebiet [75, 76] führten zur Erkenntnis, dass die Anisotropie des Ummagnetisierungsvorgangs durch Rauigkeiten an der Grenzfläche erklärt werden kann. Die experimentelle Basis bildeten Messungen an zwei unterschiedlichen EB-Systemen mit identischer antiferromagnetischer Schicht, in diesem Fall IrMn. Als Beispiel eines extrem weichen Ferromagneten diente eine FeNi-Schicht, als härterer Ferromagnet wurde eine Co-Schicht gewählt. Das verwendete Stoner-Wohlfarth Modell enthält zwei unterschiedlich ausgerichtete uniaxiale Aniso-

tropieterme sowie einen weiteren, zu keinem der uniaxialen Terme parallelen unidirektionalen Anisotropieterm [76]. Numerische Simulationen bestätigten, dass zusätzlich, insbesondere bei magnetisch weichen Ferromagneten, eine nicht parallele Ausrichtung der Anisotropieachse im Verhältnis zur unidirektionalen Anisotropie der Grenzfläche zu erwarten ist. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 4-29 dargestellt und führt zu asymmetrischen Hysteresekurven bezüglich der Feldkühlrichtung, wie sie auch von Radu et al. in metallischen Systemen beobachtet wurden ([50] und Abschnitt 4.3.7).

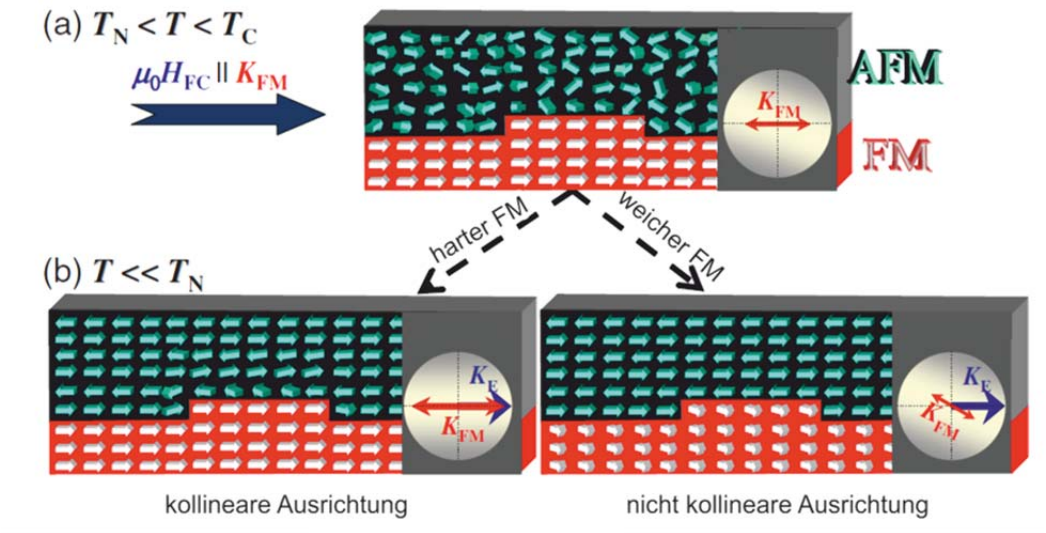

Abbildung 4-29: Entstehung einer unterschiedlichen Ausrichtung der Anisotropieachsen in AF und FM durch Grenzflächenrauigkeiten [76]. Durch den von einer Temperatur zwischen den Ordnungstemperaturen des Antiferromagneten und des Ferromagneten ausgehenden Feldkühlprozess wird je nach Stärke der Anisotropie des Ferromagneten eine unterschiedliche relative Ausrichtung der Anisotropieachsen der beiden Schichten erzeugt. Diese ist für einen harten Ferromagneten kollinear, für einen weichen Ferromagneten bildet sich eine nicht kollineare Ausrichtung heraus.

5. Messmethoden zur magnetischen Probencharakterisierung

Zur Messung der magnetischen Probeneigenschaften stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung, die jeweils spezifische Vor- und Nachteile für die Charakterisierung magnetischer Proben aufweisen.
Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden sollen in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt werden, beginnend mit der SQUID-Methode, die für die temperaturabhängigen Messungen der Probensysteme verwendet wurde (siehe Kapitel 5.1). Anschließend folgt eine Einführung der auf dem magnetooptischen Kerr-Effekt basierenden MOKE-Magnetometrie (Kapitel 5.2). Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine ausführliche Einführung in die Röntgenabsorptionsspektroskopie einschließlich des XMCD-Effektes, sowie eine Erläuterung der zur Analyse dieser Daten verwendeten Auswerteprozesse (siehe Kapitel 5.3).

5.1. SQUID

Zur Messung der temperaturabhängigen Hysteresen der in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden zwei Hochfrequenz-SQUID-Systeme (**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice) der Typen Quantum Design MPMS-XL und MPMS 7 verwendet, ersteres ist in Abbildung 5-1 a) dargestellt. Im Folgenden sollen kurz die Grundlagen dieser Messmethode erläutert werden. Im Allgemeinen handelt es sich bei SQUIDs um hochsensitive Instrumente zur Messung des magnetischen Flusses, auf diese Weise lassen sich auch kleinste Magnetfelder von im Extremfall bis zu $5x10^{-18}$ T detektieren [77].
Die Detektion der Probenmagnetisierung geschieht in einem supraleitenden Ring, der durch einen isolierenden Josephson-Kontakt unterbrochen ist. Die Flussquantisierungsbedingung fordert in einem supraleitenden Ring eine ganzzahlige Anzahl von Flussquanten. Ein externes Magnetfeld induziert einen Strom in dem supraleitenden Ring, der seinerseits durch einen sogenannten Tankschwingkreis kompensiert wird. Die Kopplung dieses Schwingkreises mit dem SQUID-Ring führt zu einem charakteristischen periodischen Verlauf der gemessenen Spannung U_{mess} über dem Hochfrequenzstrom im Schwingkreis, der zur Messung des magnetischen Flusses im Ring verwendet werden kann. Das Schema dieser Methode ist in Abbildung 5-1 b) gezeigt.

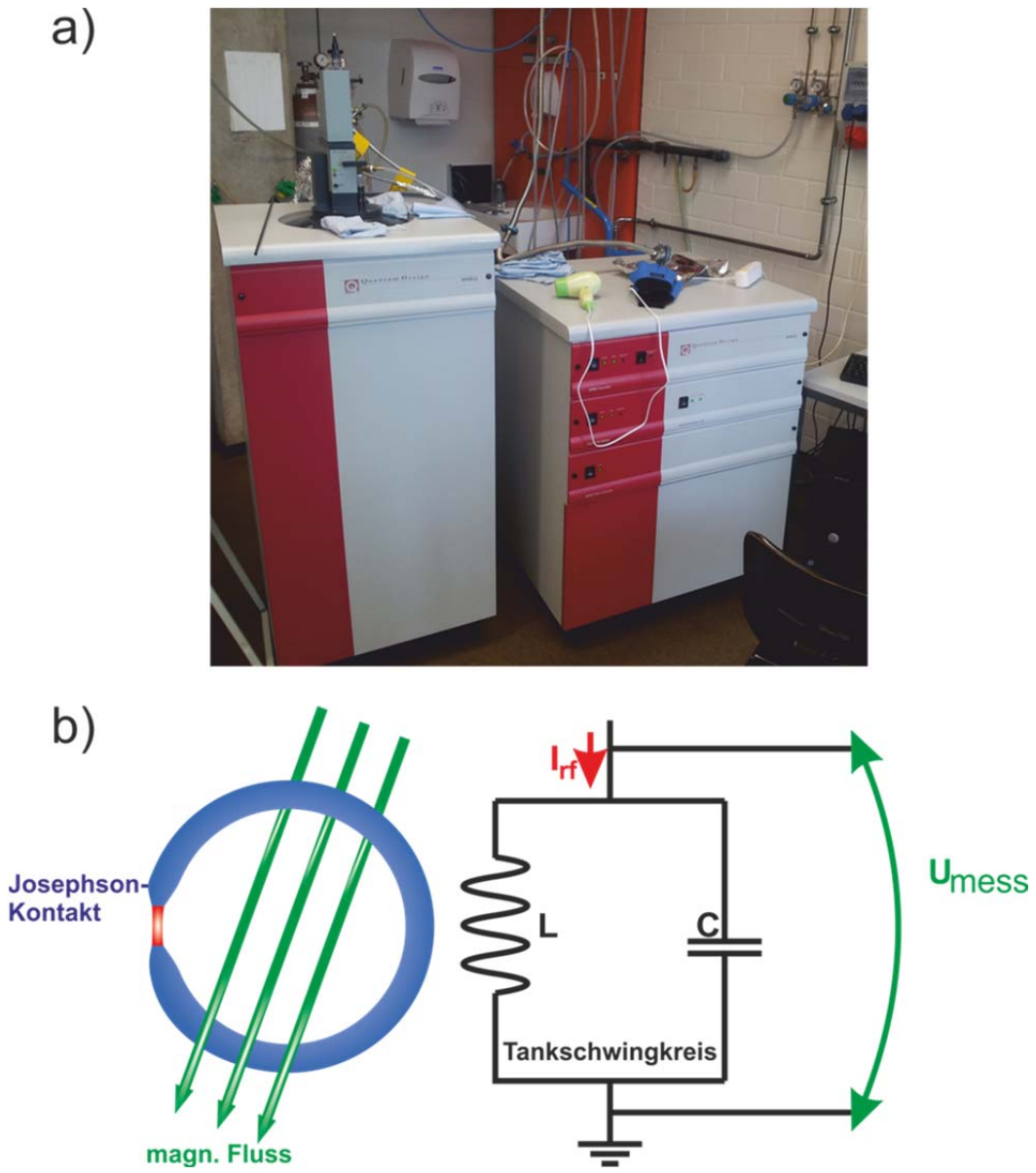

Abbildung 5-1: a) MPMS-XL SQUID am MPI-IS, das SQUID befindet sich in der linken Box, die rechte Box enthält die Steuerungseinheit. b) Funktionsprinzip eines Hochfrequenz-SQUID [78], die Änderung des magnetischen Flusses durch magnetische Induktion wird durch den Tankschwingkreis ausgeglichen, was eine Oszillation der Spannung U_{mess} erzeugt.

5.2. Der magnetooptische Kerr-Effekt und seine Anwendungen

5.2.1. Grundlagen der Kerr-Magnetometrie

Der magnetooptische Kerr-Effekt, also die Rotation der Polarisationsebene bei Reflektion von Licht an einer magnetisierten Probenoberfläche, liefert mehrere Anwendungen für die magnetische Charakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten Probensysteme. Er ist von dem verwandten Faraday-Effekt zu unterscheiden, der die Polarisationsdrehung von elektromagnetischer Strahlung in Transmission beschreibt und aufgrund der Intransparenz von magnetischen Metallen weitaus weniger Anwendungen in diesem Bereich findet.

Ein Schema des experimentellen Aufbaus eines MOKE-Experimentes in longitudinaler Geometrie ist in Abbildung 5-2 zu sehen.

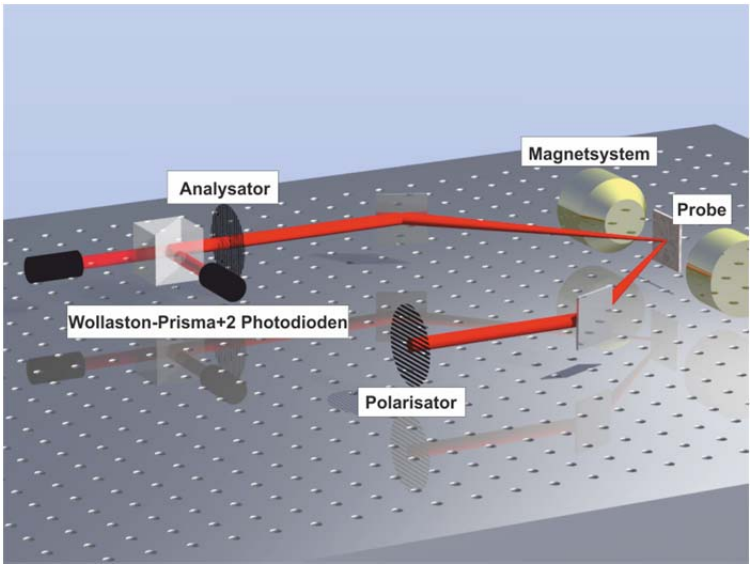

Abbildung 5-2: Schema eines MOKE-Experimentes in longitudinaler Geometrie [79]. Das experimentelle Setup besteht aus einem Polarisator, einer Optik, um den schematisch in Rot dargestellten Laserstrahl auf die zwischen den Polschuhen des Magnetsystems positionierte Probe zu fokussieren, sowie einem Analysator. Das Wollaston-Prisma dient zur gleichzeitigen Messung von longitudinalem und transversalem Kerr-Effekt.

Dem Effekt liegt eine zirkulare Doppelbrechung, also unterschiedliche Absorption von rechts-zirkular und links-zirkular polarisiertem Licht in magnetischen Medien zu Grunde.

Phänomenologisch lässt sich der Kerr-Effekt durch das dielektrische Gesetz

(5.1) $$\vec{\mathbf{D}} = \varepsilon(\vec{\mathbf{E}} + iQ\vec{\mathbf{m}} \times \vec{\mathbf{E}})$$

beschreiben, in dem neben dem elektrischen Feld $\vec{\mathbf{E}}$ und der Dielektrizitätskonstante ε der komplexe Materialparameter Q auftritt, welcher als Voigt-Konstante bezeichnet wird und näherungsweise

proportional zur Sättigungsmagnetisierung der Probe ist [80]. Die dielektrische Verschiebung $\vec{\mathbf{D}}$ kann somit als Lichtamplitude betrachtet werden, die von der magnetooptischen Wechselwirkung des elektrischen Feldvektors mit der Magnetisierung $\vec{\mathbf{m}}$ in der Probe beeinflusst wird [80]. In einer klassischen Betrachtung wird deutlich, dass zirkular polarisiertes Licht die Festkörperelektronen auf Kreisbahnen zwingt. Die Präsenz eines Magnetfeldes übt nun eine Lorentzkraft auf die bewegten Elektronen aus, für ein Magnetfeld parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes wirkt diese in radiale Richtung. Die Elektronenradien sind für links – und rechtszirkular polarisiertes Licht unterschiedlich groß, dies führt schließlich zu dem beschriebenen Dichroismus. Die Projektion der Lorentzbewegung auf die Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung ergibt die *Kerr-Amplitude* $\vec{\mathbf{K}}$, die senkrecht zur Amplitude des reflektierten Lichtes $\vec{\mathbf{N}}$ ausgerichtet ist. Somit ergibt sich nach Durchgang durch den Analysator eine Rotation des Polarisationsvektors um den Betrag $\Phi_K = KN^{-1}$ mit den effektiven Lichtamplituden K und N [80].

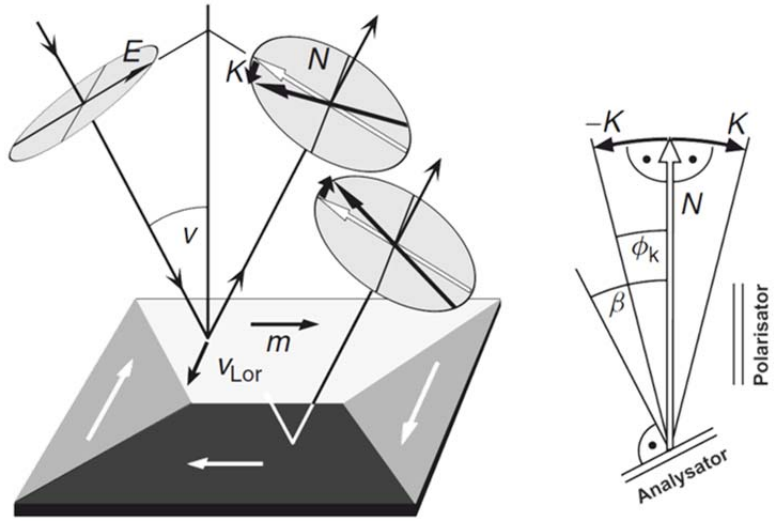

Abbildung 5-3: Schema des magnetooptischen Kerr-Effektes [80] in longitudinaler Anordnung. Die in der Ebene magnetisierte Probe wird mit parallel zur Einfallsebene polarisiertem Licht bestrahlt. Das elektrische Feld des Lichtes erzeugt Schwingungen der Elektronen, die durch die Magnetisierung der Probe eine Lorentzkraft erfahren. Die Projektion der dadurch entstehenden Geschwindigkeitskomponente auf die Ebene senkrecht zur Strahlrichtung ergibt die Kerr-Amplitude K, es entsteht also eine magnetisierungsabhängige Rotation der Polarisationsebene um den Winkel ϕ_K.

Zusätzlich zur Drehung der Polarisationsebene erhält das reflektierte Licht durch die Wechselwirkung mit dem magnetischen Medium auch eine Elliptizität aufgeprägt, die durch eine Phasenverschiebung zwischen rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht entsteht. Mit Hilfe eines Kompensators, zumeist ein $\lambda/4$-Plättchen, lässt sich die Elliptizität aufheben und das reflektierte Licht wiederum in einen linear polarisierten Zustand überführen. Die Orientierung der entstandenen Polarisationsebene unterscheidet sich von der des einfallenden Laserstrahls und lässt sich über einen Analysator kompen-

sieren. Der zur Kompensation notwendige Winkel des Analysators entspricht dann dem Rotationswinkel des Lichtes.

Eine andere Methode ist die Messung orthogonaler Polarisationskomponenten mithilfe eines *Wollaston-Prismas* [80], so wie es auch in dem hier verwendeten Instrument eingebaut ist (vgl. Abbildung 5-2). Dies bietet den Vorteil, dass man zur gleichen Zeit den longitudinalen sowie den transversalen Kerr-Effekt messen kann.

Im Allgemeinen sind drei unterschiedliche Geometrien zu unterscheiden, in denen die Probenmagnetisierung mit Hilfe des Kerr-Effektes bestimmt werden kann (Abbildung 5-4).

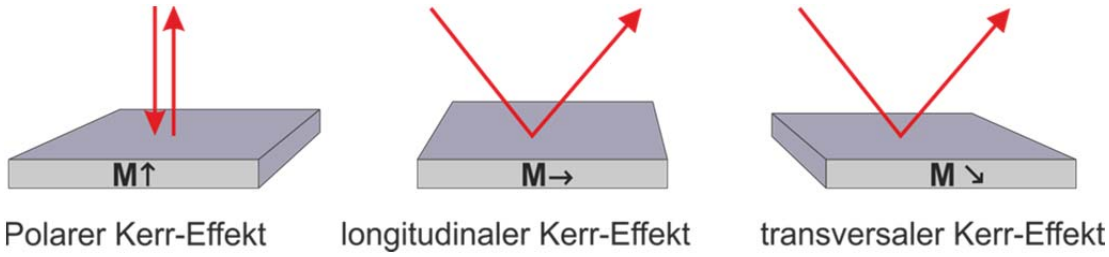

Abbildung 5-4: Verschiedene Geometrien des magneto-optischen Kerr-Effektes. Der polare Kerr-Effekt entsteht bei aus der Ebene herauszeigender Magnetisierung. Ebenso wie der longitudinale Kerr-Effekt führt er zu einer Rotation der Polarisationsebene. Beim longitudinalen Kerr-Effekt ist die Magnetisierung allerdings parallel zur Ausbreitungsrichtung in der Schichtebene ausgerichtet. Der transversale Kerr-Effekt tritt bei einer senkrechten Ausrichtung der Magnetisierung zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes ein, er führt nicht zu einer Rotation der Polarisationsebene aber zu einer Änderung der reflektierten Intensität.

Allen Varianten liegt die Proportionalität der Kerr-Rotation zu der Magnetisierungskomponente parallel zur Ausbreitungsrichtung des reflektierten Lichtes zugrunde.

- Der *polare Kerr-Effekt* wird von Magnetisierungskomponenten senkrecht zur Probenoberfläche verursacht. Durch den senkrechten Lichteinfall verursachen nur diese Komponenten eine Drehung der Polarisationsebene.
- Der *longitudinale Kerr-Effekt* ist sensitiv auf Magnetisierungskomponenten parallel zur Probenoberfläche, er zeigt Projektionen der Magnetisierung auf den Ausbreitungsvektor, die sich als Rotation der Polarisationsebene äußern.
- Der *transversale Kerr-Effekt* bezeichnet eine Änderung der reflektierten Intensität, die durch die Projektion der Magnetisierung auf die Normale der Reflektionsebene entsteht. Das Licht muss dazu in der Einfallsebene polarisiert sein.

Durch die starke Formanisotropie der in dieser Arbeit verwendeten Proben ist die Orientierung der Magnetisierung auf die Probenebene beschränkt. Die im Folgenden beschriebenen Anwendungen des magneto-optischen Kerr-Effekts wurden demzufolge alle in longitudinaler oder transversaler Geometrie durchgeführt.

5.2.2. Experimentelle Ausstattung

Für die MOKE-Experimente wurde ein NanoMOKE®3 System von Durham Magneto Optics Ltd verwendet (Abbildung 5-5). Das maximal verfügbare Magnetfeld beträgt 0,5 T, es sind Messungen in allen in Abbildung 5-4 gezeigten Geometrien des Kerr-Effekts durchführbar.

Abbildung 5-5: Das verwendete MOKE-System am MPI-IS. Im Vordergrund auf der rechten Bildseite sind der Messrechner und die Netzgeräte zu sehen, der optische Tisch inklusive der MOKE-Box mit Laser, Polarisator und Analysator sowie dem Quadrupolmagneten und dem Manipulator sind links davon aufgebaut.

Die maximale laterale Auflösung des Systems liegt knapp unterhalb eines µm. Messungen vollständiger Hysteresekurven sind je nach Probensystem innerhalb von Sekunden möglich. Innerhalb von zehn Sekunden erhält man ein Signal-zu-Rausch Verhältnis von 1000:1, was das MOKE-System zu einer äußerst effizienten Messeinheit für reflektierende magnetische Proben macht.

5.2.3. Kartierung magnetischer Eigenschaften

Neben der Aufnahme konventioneller Hysteresekurven innerhalb einer Zeitskala von Sekunden ist auch eine mikroskopische Untersuchung und Kartierung der magnetischen Probeneigenschaften möglich. Dies kann dadurch geschehen, dass pixelweise eine Messung der lokalen Hysterese mit anschließender Extraktion der gewünschten Parameter wie Sättigungsmagnetisierung, Remanenz, Koerzitivfeld oder unidirektionale Verschiebung der Hysteresekurve durchgeführt wird. Dieses Verfahren ist durch das notwendige wiederholte Verändern des Magnetfeldes äußerst zeitaufwendig. Dies gilt insbesondere, wenn eine hohe Auflösung der magnetischen Struktur erwünscht ist.

Eine hervorragende Alternative bietet das von Joachim Gräfe innerhalb der Abteilung in die Steuerungssoftware implementierte sogenannte *Sweepmapping*, das auf einer Messung der Kerr-Rotation des gesamten zu untersuchenden Probenbereiches bei einem festen magnetischen Feld beruht. Durch Aufnahme dieser Bilder für geeignete Feldschritte lassen sich so in kurzer Zeit hochaufgelöste Karten der magnetischen Probeneigenschaften wie beispielsweise Exchange-Bias oder Koerzitivfelder erhalten. Ein Beispiel der Messung eines der hergestellten Probensysteme mit Vergleich der beiden Methoden ist in Abbildung 5-6 zu sehen. Während die auf der linken Seite gezeigte Messung mit der Rastermethode etwa 650 Pixel zeigt, und über einen Zeitraum von mehreren Stunden gemessen wurde, zeigt die Sweepmap auf der rechten Seite eine wesentlich bessere Auflösung mit über 260000 Pixeln über den gleichen Probenbereich mit der Seitenlänge 3 mm. Die Messung dauerte weniger als eine Stunde, die Sweepmap-Methode bietet also deutliche Vorteile in Zeiteffizienz und Ortsauflösung, die lediglich mit einer stark erhöhten Rohdatenmenge einhergehen.

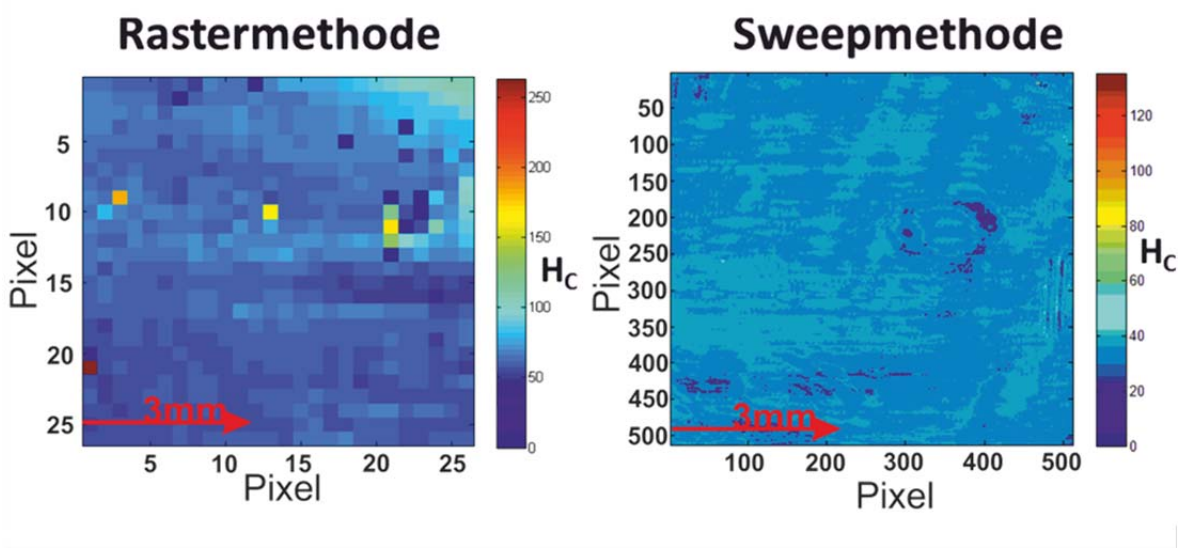

Abbildung 5-6: Vergleich der beiden Methoden zur Kartierung magnetischer Eigenschaften mittels MOKE. Links: Mit der Rastermethode aufgenommenes Bild der lateralen Koerzitivfeldverteilung, rechts: mit der Sweepmethode aufgenommenes Bild der lateralen Koerzitivfeldverteilung.

Die magnetische Kartierung mittels Sweepmaps wurde in dieser Arbeit auch zur Unterstützung in der Probenherstellung genutzt. Bevor die Proben nach der Präparation auf eine quadratische Form mit halbierter Kantenlänge zurechtgeschnitten werden, kann mit Hilfe dieses Verfahrens der magnetisch homogenste Bereich ausgewählt werden, um optimierte Probeneigenschaften für die folgenden Messungen zu gewährleisten. Es wurde folgerichtig auch für die später verwendeten Proben angewandt.

5.2.4. First Order Reversal Curves (FORC)

Bei dieser zunächst in den Geowissenschaften angewandten Methode [81, 82] handelt es sich um ein praktisches und hilfreiches Verfahren, um intrinsische Verteilungen von magnetischen Wechselwirkungen und Koerzitivfeldern auch aus komplexen Probensystemen zu erhalten. Beispiele dafür sind verschiedenste Gesteinsproben [82], magnetische Nanopartikel [83-85] oder Schichtsysteme mit stark divergierenden magnetischen Eigenschaften [86]. Die herausragende Eigenschaft von FORC ist die graphische Auflösung verschiedenster intrinsischer Feldverteilungen, die aus Messungen von Hysteresekurven in magnetischer Sättigung oft schwer oder gar nicht bestimmt werden können.

Die FORC-Methode basiert auf dem Preisach-Modell [87], in dem eine magnetische Hysteresekurve durch eine Vielzahl elementarer Rechteckhysteresen (sog. *Hysteronen*) modelliert wird, deren Wert von der magnetischen Vorgeschichte der untersuchten Probe abhängt.

Durch gemischte zweifache Ableitung der gemessenen Magnetisierung M sowohl nach dem Umkehrfeld H_r, also dem negativen Startwert der kleinen Teilschleifen (vgl. Abbildung 5-7 a)), als auch nach dem äußeren Feld H, erhält man die *FORC-Dichte*, die unter bestimmten Bedingungen der Preisach-Verteilung entspricht.

(5.2)
$$\rho(H,H_r) = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2 M(H,H_r)}{\partial H \partial H_r}.$$

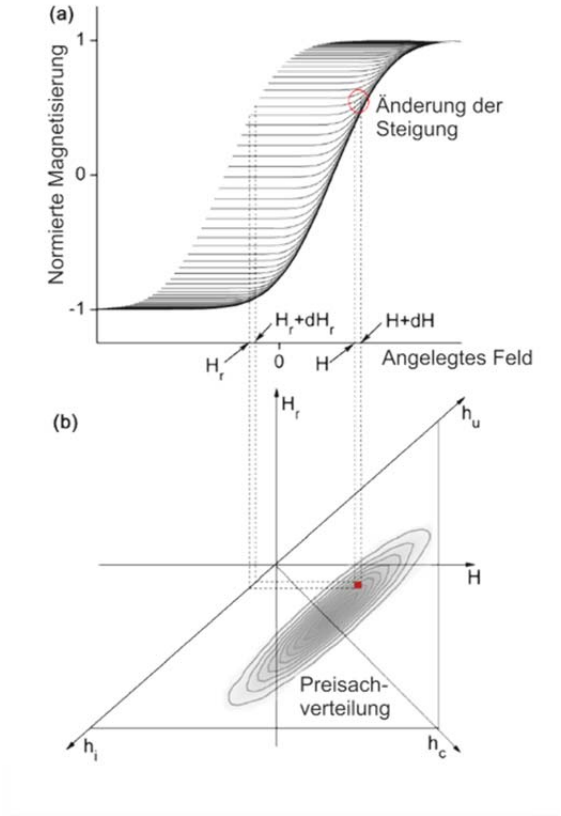

Abbildung 5-7: FORCs und das dazugehörige Preisach-Modell in beiden Koordinatensystemen [88] a) zeigt einen vollständigen Satz von kleinen Hystereseschleifen. Die Preisach-Verteilung wird wie im Text beschrieben durch zweifache Ableitung der Magnetisierung nach dem Umkehrfeld H_r und dem angelegten Feld H ermittelt. Für die Erfüllung der Kongruenzbedingung sowie das Auftreten von geschlossenen Hystereseschleifen ist sie mit der FORC-Dichte identisch.

Die Übereinstimmung von (5.2) mit der Preisach-Verteilung ist aus mathematischer Sicht nur unter zwei Bedingungen gegeben. Sämtliche kleinen Schleifen müssen nach einem Feldzyklus perfekt geschlossen sein, außerdem müssen unabhängig von der magnetischen Vorgeschichte der Probe alle kleinen Schleifen zwischen gegebenen Feldwerten zueinander kongruent sein [89]. Da diese Bedingungen nicht für alle Probensysteme erfüllt sind, sollte die experimentell erhaltene FORC-Verteilung nicht mit der Preisach-Verteilung gleichgesetzt werden, sondern vielmehr als ein „magnetischer Fingerabdruck“ des beobachteten Systems betrachtet werden [81].

Zur experimentellen Untersuchung der intrinsischen Feldverteilungen wird zunächst die Probe magnetisch gesättigt. Anschließend wird das Feld bis zu einem Umkehrfeld H_r gesenkt und von dort ausgehend der aufsteigende Ast der kleinen Hystereseschleifen bis hin zu positiver Sättigung gemessen. Dieses Verfahren wird nun für immer größere Umkehrfelder in einer geeigneten Schrittweite wiederholt, bis man einen vollständigen Satz von kleinen Hysteresezweigen erhält (Abbildung 5-8).

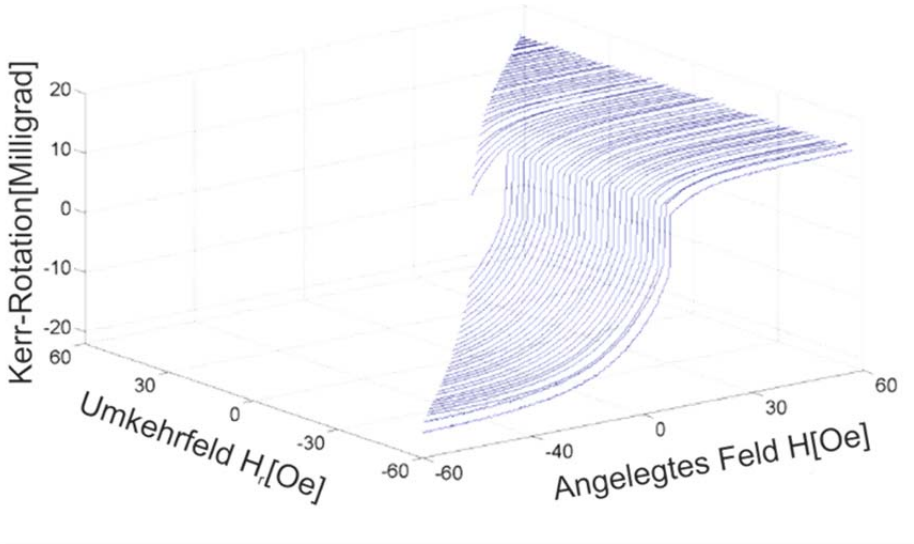

Abbildung 5-8: Messung kleiner Hystereseschleifen in der Software LeXtender [79].

Zur Auswertung der erhaltenen Daten und zur Berechnung der FORC-Dichte ρ_{FORC} wird zunächst ein Punktgitter auf die einen Datenpunkt umgebende Menge aufeinanderfolgender Schleifen gelegt, dessen Größe durch den Glättungsfaktor SF gegeben ist. Die Menge der Gitterpunkte ist $(2 \cdot SF + 1)^2$. Der Wert des Glättungsfaktors ist je nach Qualität der gemessenen Daten zu wählen, er liegt typischerweise zwischen $SF = 3$ und $SF = 10$. Die Magnetisierung an den Gitterpunkten wird nun durch ein Polynom der Form

(5.3) $$a_1 + a_2 H_r + a_3 H_r^2 + a_4 H + a_5 H^2 + a_6 H H_r$$

angefittet, wobei $-a_6$ als der Wert von $\rho(H, H_r)$ in der Mitte des Punktgitters angenommen wird [81].

Zur besseren Interpretierbarkeit wird zur Darstellung der Ergebnisse zumeist eine Koordinatentransformation im Sinne einer 45°-Rotation im Uhrzeigersinn durchgeführt, wobei gilt

(5.4) $$H_C = \frac{1}{2}(H - H_r) \text{ und } H_u = \frac{1}{2}(H + H_r).$$

H_C bezeichnet das magnetische Koerzitivfeld, die H_u-Koordinate repräsentiert magnetische Wechselwirkungen beliebiger Art wie zum Beispiel den Exchange-Bias. Da $H > H_r$ gilt, ist das transformierte FORC-Diagramm auf die rechte Seite der koordinatentransformierten Halbebene beschränkt.

Das Prinzip eines FORC-Diagramms sei anhand von Abbildung 5-9 erklärt. Der Einschub zeigt die Hysteresekurve einer Exchange-Bias-Probe, die Kurvenverschiebung beträgt etwa 180 Oe. Da die hier untersuchte Probe in der Beispielskonfiguration ein einheitliches Umschaltverhalten ohne Verteilungen der Wechselwirkungs- oder Koerzitivfelder aufweist, entsteht nach Anwendung der FORC-

Methode eine konzentrierte Verteilung, deren Wechselwirkungsfeld- und Koerzitivfeld-Koordinaten nahezu exakt den Werten von Exchange-Bias und Koerzitivfeld der einhüllenden Hysterese entsprechen.

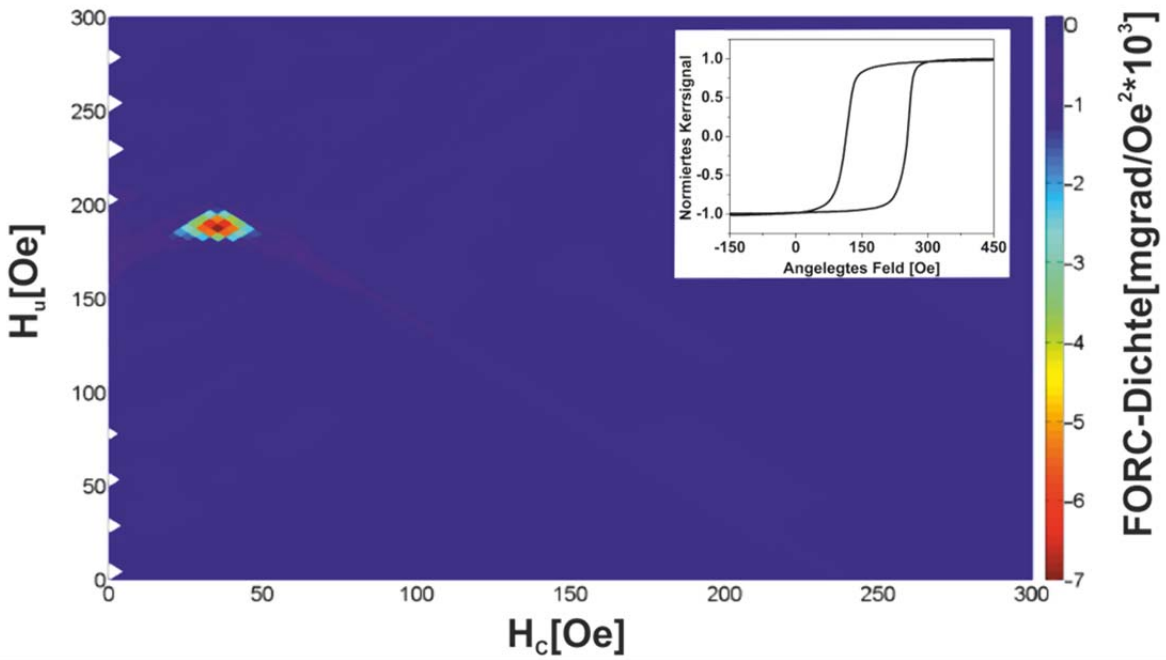

Abbildung 5-9: Beispiel eines FORC-Diagramms einer FeMn/Co-Exchange-Bias-Probe [79]. Die H_u-Koordinate des Mittelpunkts der Verteilung entspricht dem Exchange-Bias der Probe und beträgt etwa 180 Oe, die H_C-Koordinate entspricht dem Koerzitivfeld.

Eine weitere nützliche Anwendung der FORC-Methode ist die Trennung reversibler und irreversibler Anteile der Magnetisierung [84, 90]. Während sich die irreversible Magnetisierung wie in Abbildung 5-9 gesehen, als endlicher Wert der FORC-Dichte (5.2) manifestiert, zeigt sich die reversible Verteilung als durch die Glättung der gemessenen Kurven verbreiterte Deltafunktion entlang $H_u = 0$ [90]. Auf diese Weise lassen sich verschiedene Prozesse der Magnetisierungsumkehr wie zum Beispiel kohärente Rotation und domänenwandbasierte Ummagnetisierung voneinander trennen und einzeln quantifizieren.

5.2.5. Experimentelle Implementierung der FORC-Methode in das MOKE-System

In den meisten Fällen werden für FORC-Messungen Magnetometriemethoden wie SQUID oder VSM (Vibrating Sample Magnetometer) verwendet, die als Ergebnis einen Absolutwert, nämlich das gesamte magnetische Moment einer Probe, liefern. Ein Nachteil dieser Methoden ist die relativ lange Zeit, manchmal mehrere Tage bis Wochen, die zur Messung eines vollständigen Satzes an kleinen Schleifen benötigt wird.

Im Gegensatz dazu ist die Messung mit MOKE wesentlich zeitsparender, die Messung einzelner Hysteresen geschieht selbst bei Proben mit relativ schwachem Signal innerhalb weniger Sekunden.
Ein Nachteil der Methode besteht darin, dass lediglich relative Magnetisierungswerte ermittelt werden, außerdem unterliegt die Messmethode einer zeitabhängigen Drift der Absolutwerte der Kerrrotation. Zudem sind weitere Korrekturen der Daten nötig, um Hintergrundeffekte zu eliminieren, wie zum Beispiel den Faradayeffekt durch optische Elemente, die sich im Einflussbereich des Magnetfeldes befinden.
Zu diesem Zweck wird von der von Joachim Gräfe eigens zu diesem Zweck geschriebenen Software *LeXtender* [79] vor jeder Einzelmessung ein spezielles Feldprofil abgefahren, das in Abbildung 5-10 gezeigt ist [79].

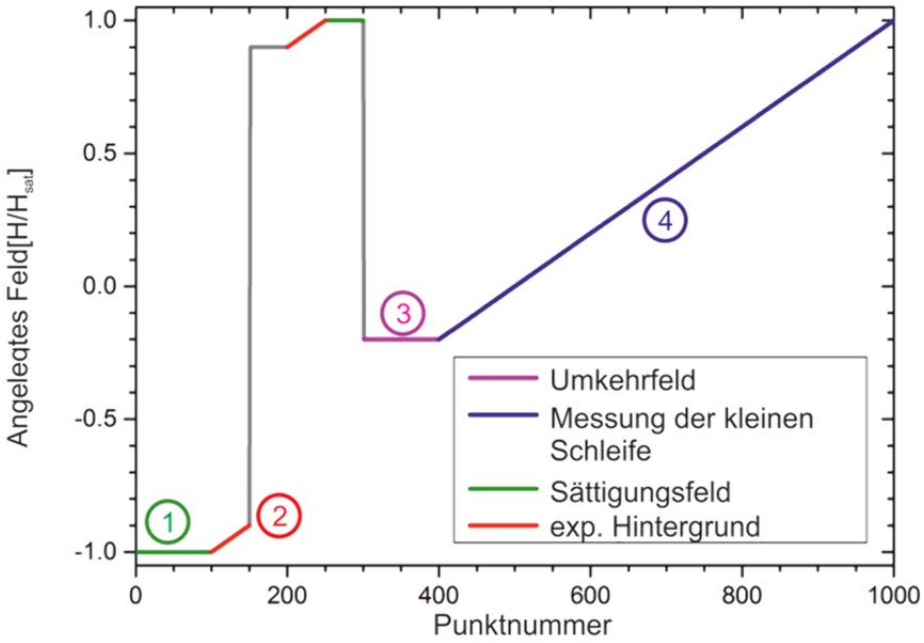

Abbildung 5-10: Feldprofil der FORC-Messungen [79]. Die grün markierten Bereiche dienen zur Ermittlung der Sattelpunkte und entsprechen der magnetischen Sättigung der Probe. Die roten Bereiche dienen zum Ermitteln der Hintergrundsteigung, der lilafarbene Bereich ist durch das Umkehrfeld der Messung gegeben, die wiederum in blau dargestellt ist.

Zunächst wird zur Hintergrundbestimmung die Probe magnetisch gesättigt (grüner Bereich 1 in Abbildung 5-10) und die Rotation der Polarisationsebene bei Änderung des externen Feldes gemessen (roter Bereich 2 in Abbildung 5-10). Dieses Verfahren wird sowohl für positive als auch für negative Sättigung durchgeführt. Somit erhält man zwei Ankerpunkte, mit deren Hilfe man die Gesamtheit der Einzelmessungen auch für driftende Absolutwerte zusammenführen kann. Das Feld wird anschließend auf das Umkehrfeld zurückgefahren (Bereich 3), danach anschließend wird die Messung der kleinen Schleife durchgeführt (Bereich 4).

Weiterhin werden zur Auswertung die Messdaten der oben beschriebenen Fitprozedur (5.3) unterworfen, auch dies geschieht mittels der Software LeXtender [79].

5.3. Röntgenabsorptionsspektroskopie und der XMCD-Effekt

Seit dem ersten Beweis der experimentellen Durchführbarkeit magnetisch sensitiver Röntgenabsorptionsmessungen von Gisela Schütz et al. [91] ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie unter Verwendung des *XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism)-Effektes* zu einer beliebten und effektiven Methode zur Charakterisierung magnetischer Probensysteme geworden. Neben der Selektivität auf einzelne Elemente lässt sich mit dieser Methode die Projektion der magnetischen Momente auf die Polarisationsrichtung der Strahlung sowie eine Quantifizierung des Spin- und Bahndrehimpulsanteils der Magnetisierung erzielen. Die folgenden Kapitel liefern eine theoretische Beschreibung des Effektes und beschreiben die Umsetzung der Messungen in dieser Arbeit.

5.3.1. Theoretische Grundlagen der Röntgenabsorption

Trifft elektromagnetische Strahlung der Intensität I_0 mit einer Energie im weichen Röntgenbereich[5] auf eine Probe der Dicke d, so stellt man allgemein eine exponentiell abnehmende dickenabhängige Intensität der transmittierten Strahlung fest. Es gilt

(5.5) $$I = I_0 e^{-\mu_x z} = I_0 e^{-\rho_a \sigma^{abs} z} .$$

In (5.5) bezeichnet μ_x den *Absorptionskoeffizienten*, σ^{abs} den Absorptionsquerschnitt, der den im Röntgenbereich dominanten Photoeffekt repräsentiert und ρ_a die Atomdichte in der Probe.

Die gemessene Intensität I ist proportional zum Betragsquadrat des elektrischen Feldes der elektromagnetischen Welle, also $I \propto \left|E^2\right|$ und für das elektrische Feld mit auf den Wert eins normalisierter Amplitude in einem Medium gilt der Zusammenhang [35]

(5.6) $$E = e^{inkz} = e^{ikz} e^{-i\delta kz} e^{-\beta kz} ,$$

wobei

(5.7) $$n = 1 - \delta + i\beta$$

den Brechungsindex des Mediums angibt. Der Brechungsindex ist durch einen dispersiven Anteil δ sowie einen Absorptionsanteil β charakterisiert, dessen Zusammenhang mit dem Absorptionskoeffi-

[5] In diesem Energiebereich von maximal 1 keV sind andere Wechselwirkungen wie kohärente und inkohärente Streuung um mehrere Größenordnungen geringer.

zienten sich aus (5.5) und dem Betragsquadrat von (5.6) ergibt. Für den Absorptionsquerschnitt folgt somit

(5.8) $$\sigma^{abs} = \frac{2k}{\rho_a}\beta .$$

In einer quantenmechanischen Betrachtung wird die Absorption durch einen photoneninduzierten Übergang eines Elektrons aus einem Zustand $|a\rangle$ in einen energetisch höheren Zustand $|b\rangle$ beschrieben. Die zugehörigen Übergangsmatrixelemente sind von der Form [35]

(5.9) $$M = \langle b|\mathbf{p}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}e^{i\mathbf{kr}}|a\rangle$$

mit dem Elektronenimpuls $\mathbf{p}$ und der Photonenpolarisation $\boldsymbol{\varepsilon}$.

Da die Wellenlänge der absorbierten Strahlung mit $\lambda \approx 2\ \mathrm{nm}$ bei einer für die Messungen dieser Arbeit charakteristischen Energie von 700 eV weitaus größer ist als die Atomdimensionen, lässt sich die *Dipolnäherung* $e^{i\mathbf{kr}} \approx 1$ verwenden. Drückt man den Impulsoperator $\mathbf{p}$ noch durch den Ortsoperator $\mathbf{r}$ aus und berechnet den Absorptionsquerschnitt unter Verwendung von Fermi's Goldener Regel, so folgt [35]

(5.10) $$\sigma^{abs} = A\left|\langle b|\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\mathbf{r}|a\rangle\right|^2 \delta\left[\hbar\omega - \left(E_B - E_a\right)\right]\rho\left(E_B\right),$$

wobei $\rho\left(E_B\right)$ für die Zustandsdichte der finalen Zustände beschreibt. Der Proportionalitätsfaktor A ist durch den Ausdruck $A = 4\pi^2 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}\hbar\omega$ gegeben. Die Deltafunktion der Energie in (5.9) garantiert die Energieerhaltung, durch die endliche Lebensdauer der Zustände in der Größenordnung von Femtosekunden sind die Absorptionskanten in der Realität allerdings verbreitert [92]. Findet die Anregung nicht in ein diskretes atomares Energieniveau statt, sondern z.B. in ein Elektronenband, so ist eine geeignete alternative Formulierung für $|b\rangle$ zu wählen.

Zur allgemeinen Darstellung der möglichen Polarisationen ersetzt man den Term $\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\mathbf{r}$ durch die allgemeine Form des polarisationsabhängigen Dipoloperators P_α^q mit den Koordinaten $\alpha = x, y, z$ und den möglichen Polarisationen $q = 1, 0, -1$ (rechts zirkular, linear, links zirkular).

Für die resonante Absorptionsintensität folgt [35]:

(5.11) $$I_{res} = A\left|\langle b|P_\alpha^q|a\rangle\right|^2 .$$

Das in (5.11) enthaltene Übergangsmatrixelement $\langle b|P_\alpha^q|a\rangle$ kann des Weiteren in einen Spinanteil, einen Radialanteil sowie einen winkelabhängigen Anteil aufgetrennt werden. Aus diesen Betrachtun-

gen folgen die bekannten Auswahlregeln für Dipolübergänge unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung:

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1, \\ \Delta \mathrm{m}_l &= q = 0, \pm 1, \\ \Delta s &= 0, \\ \Delta m_s &= 0 \end{aligned} \quad . \tag{5.12}$$

Der Übergang mit $\Delta l = -1$ ist aufgrund des etwa hundert Mal kleineren Übergangsmatrixelements gegenüber dem Übergang mit $\Delta l = +1$ zu vernachlässigen [35].

Neben den Übergangsregeln (5.12) hängt die Intensität der Absorptionslinien auch von der Besetzung der Endzustände $|b\rangle$ ab. Im speziellen Fall der in dieser Arbeit betrachteten $2p \rightarrow 3d$ -Übergänge der Übergangsmetalle bietet sich folgendes Bild.

- Die Bindungsenergie der $2p$ -Niveaus ist abhängig von der Kernladung, daraus folgt eine eindeutige Unterscheidbarkeit verschiedener chemischer Elemente.
- Durch den Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung (siehe Kapitel 4.2.3) weisen die kernnahen $2p$ -Niveaus eine energetische Aufspaltung in $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ Zustände auf, die mit zunehmender Kernladungszahl Z ebenfalls zunimmt (5.3). Die L_3-Absorptionskante entsteht aus Anregungen von Elektronen aus dem $2p_{3/2}$ -Niveau, die L_2-Kante aus Anregungen aus dem $2p_{1/2}$ -Niveau heraus.
- Das Absorptionsprofil ist abhängig von der Anzahl unbesetzter Zustände (Löcher) N_h in den $3d$ -Bändern.

Eine Reihe elementspezifischer Absorptionsspektren ist in Abbildung 5-11 gezeigt [35], man beachte die abnehmende Absorption für zunehmende Füllung der $3d$ -Bänder. Dieses Verhalten lässt sich auch quantitativ zu einer direkten Bestimmung der Lochzahl aus den betrachteten Spektren nutzen, es gilt die Beziehung

$$\int_{L_2+L_3} XAS = C \cdot N_h \,, \tag{5.13}$$

wobei der Integralterm auf der linken Seite die Fläche unter der mit linearer Polarisation gemessenen Absorptionskurve nach Abzug einer Stufenfunktion[6] bezeichnet. Der Proportionalitätsfaktor C ist seinerseits proportional zum Quadrat des radialen p→d-Übergangsmatrixelementes und wird hier als energieunabhängig angenommen [93].

---

[6] Die Stufenfunktion unterhalb der resonanten Anregung stammt von nichtresonanten Anregungen der 2p-Elektronen ins energetische Kontinuum und muss zur Berechnung der Summenregeln von den gemessenen und normierten Spektren abgezogen werden.

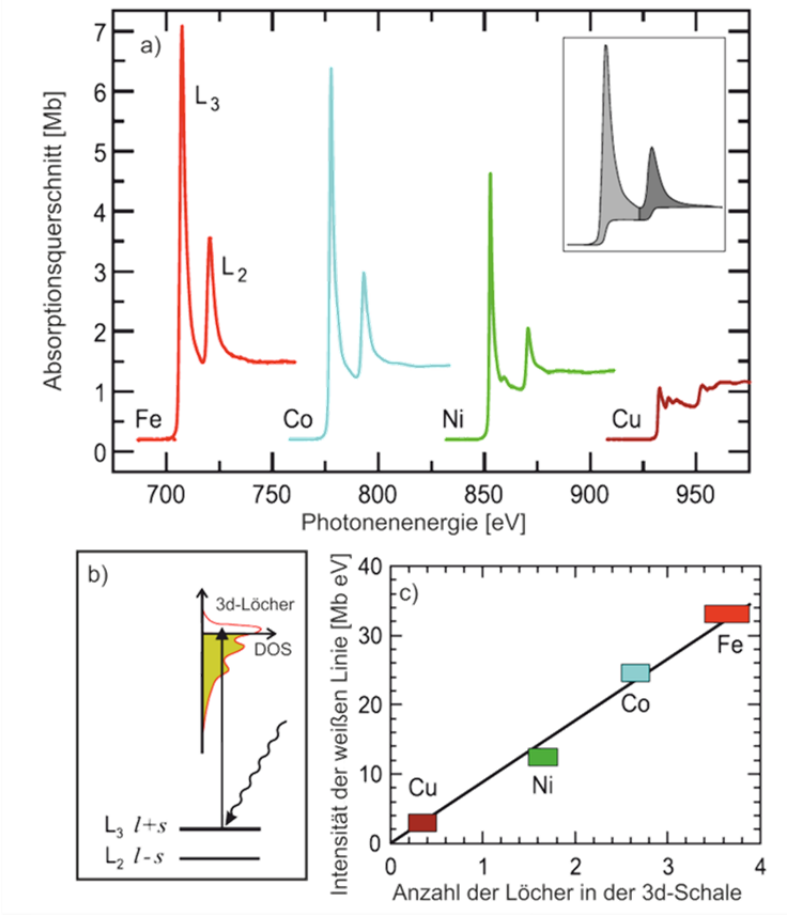

Abbildung 5-11: Intensitäten der weißen Linien verschiedener Übergangsmetalle [93]. a) Die Fläche unter beiden Absorptionskanten skaliert mit der Anzahl der Löcher in der 3d-Schale und nimmt somit folgerichtig von Eisen zu Kupfer hin ab. b) Die Anzahl der Löcher in der 3d-Schale ist durch das Integral über die Zustandsdichte gegeben. c) Die lineare Korrelation zwischen Lochzahl und Intensität bzw. Integral unter den weißen Linien ist klar ersichtlich. Die angenommenen Lochzahlen betragen für Ni 1,5-1,78, für Co 2,5-2,8 sowie 3,4-3,93 für Fe.

Eine quantenmechanische Betrachtung ergibt zudem einen spinabhängigen Absorptionsprozess für zirkular polarisierte Röntgenstrahlung, was zusammen mit dem Auftreten der Stoner-Verschiebung der 3d-Bänder in ferromagnetischen Übergangsmetallen (siehe Kapitel 4.2.8) zu deren magnetischer Charakterisierung verwendet werden kann. Zusammen mit den drei oben genannten Eigenschaften energieabhängiger Absorptionsmessungen ergibt sich eine einzigartige und äußerst erfolgreich angewandte Methode zur Untersuchung magnetischer Materialien, der XMCD-Effekt.

Eine einfache Erklärung dieses Phänomens liefert ein Zweistufenmodell [35], dessen erster Schritt die Absorption zirkular polarisierter Photonen in einem magnetischen Medium ist. Die Quantisierungsrichtung der Spins und die Ausbreitungsrichtung der Röntgenstrahlen seien parallel zueinander. Aus Gründen der Drehimpulserhaltung findet bei der Absorption ein Drehimpulstransfer auf die aus dem Anfangszustand angeregten Elektronen statt, der durch die Spin-Bahn-Kopplung zu einer Spinpolarisation führt. Diese ist für positiven oder negativen Photonenspin exakt gegensätzlich. Durch das unterschiedliche Vorzeichen der Spin-Bahn-Kopplung in den $2p_{1/2}$- bzw. $2p_{3/2}$-Niveaus, also $l+s$ oder

$l - s$, liegt auch zwischen aus diesen Niveaus angeregten Elektronen eine unterschiedliche Spinpolarisation vor.

Ein Photon mit Helizität $+\hbar$ erzeugt an der L_3-Kante Photoelektronen mit positiver Spinpolarisation, an der L_2-Kante hingegen solche mit negativer Spinpolarisation.

Der zweite Schritt dieses Modells besteht darin, dass die angeregten Elektronen als Sonde dienen, um die Spin- und Bahncharakterisitik der Endzustände abzutasten.

Die Differenz in der Absorptionsintensität ist proportional zum Skalarprodukt der Magnetisierung $\vec{\mathbf{M}}$ der Probe und dem Polarisationsvektor $\vec{\mathbf{P}}_{circ}$ der verwendeten Strahlung, was bedeutet, dass die Magnetisierung für ein Auftreten des XMCD-Effektes Komponenten parallel zur Strahlpolarisation aufweisen muss.

Es gilt somit

(5.14) $$\Delta I_{XMCD} = I_{\uparrow\downarrow} - I_{\uparrow\uparrow} \propto \mu^{+} - \mu^{-} \propto \vec{\mathbf{P}}_{circ} \cdot \vec{\mathbf{M}} .$$

μ^{+} beschreibt die Absorption in der parallelen Konfiguration von Polarisation und Magnetisierung, μ^{-} den antiparallelen Fall. Aus (5.14) folgt die Konvention, dass das Differenzsignal an der L_3-Kante negatives Vorzeichen aufweist.

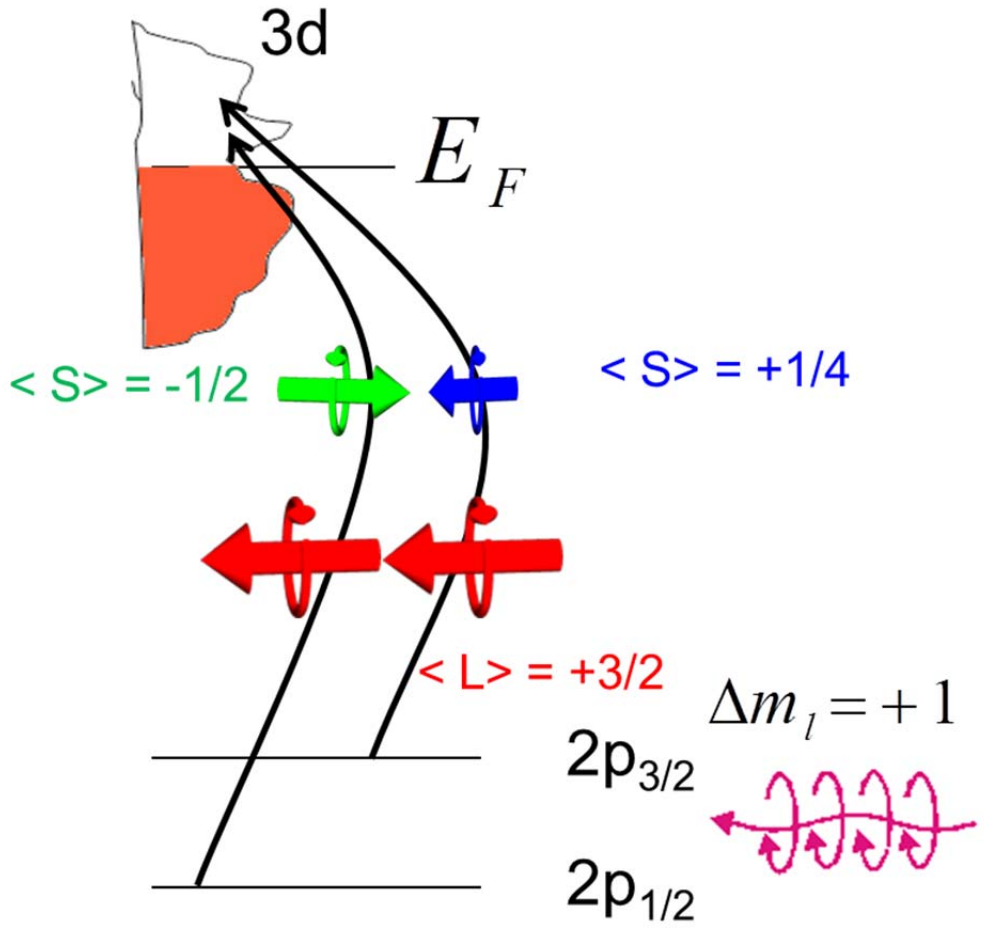

Abbildung 5-12: Modell der Röntgenabsorption unter Berücksichtigung von Spin und Drehimpuls. Rechtszirkular polarisiertes Licht regt aus beiden p-Niveaus Elektronen mit <L>=3/2 und einer unterschiedlichen Spinpolarisation <S> an. Die Übergangswahrscheinlichkeiten in die 3d-Niveaus unterscheiden sich für verschiedene Polarisationen, was schließlich den Röntgenzirkulardichroismus verursacht.

Wie später zu sehen sein wird (Kapitel 5.3.10), lassen sich durch geschickte Wahl der gegenseitigen Orientierung von Probenmagnetisierung und Strahlpolarisation verschiedenste Konfigurationen von rotierbaren und gepinnten unkompensierten Momenten ermitteln.

5.3.2. Die Summenregeln für Spin- und Bahnmomente

In den frühen neunziger Jahren gelang es Thole und Carra, die Summenregeln für die Bestimmung von Spin- und Bahnmomenten aus XAS- und XMCD-Spektren zu entwickeln [94, 95].

Aus diesen Regeln ergibt sich ein weiterer großer Nutzen der XMCD-Methode, nämlich die quantitative Bestimmung von Spin- und Bahnmomenten.

Die erste Summenregel [95] berechnet das projizierte Bahnmoment $\langle L_z \rangle$, während die zweite Summenregel [94] das projizierte Spinmoment $\langle S_z \rangle$ beschreibt. Die Summenregeln sind hier für den

speziellen Fall der 3d-Elemente dargestellt, bei denen der Radialteil des Übergangsmatrixelementes nahezu energieunabhängig ist und gekürzt werden kann. Es gilt [94, 95] (beide in Einheiten von μ_B / Atom):

(5.15)
$$\mu_s = -\frac{6\int\limits_{L_3}\left(\mu^+ - \mu^-\right)dE - 4\int\limits_{L_3+L_2}\left(\mu^+ - \mu^-\right)dE}{\int\limits_{L_3+L_2}\left(\mu^+ + \mu^-\right)dE}\left(1 + \frac{7\langle T_Z\rangle}{2\langle S_Z\rangle}\right)N_h\mu_B$$

und

(5.16)
$$\mu_l = -\frac{4\int\limits_{L_3+L_2}\left(\mu^+ - \mu^-\right)dE}{3\int\limits_{L_3+L_2}\left(\mu^+ + \mu^-\right)dE}N_h\mu_B\,.$$

Der magnetische Dipolterm $\langle T_Z\rangle$ in (5.15) repräsentiert eine quadrupolare Spindichteverteilung, die jedoch für kubische Volumenproben vernachlässigbar ist [96]. Die Lochzahlen N_h lassen sich meistens nur aus Bandstrukturrechnungen ermitteln, oftmals wird daher eine Verhältnisbildung m_{orb} / m_{sp} durchgeführt.

Abbildung 5-13 zeigt die einzelnen Beiträge am Beispiel eines Eisenspektrums [97]:

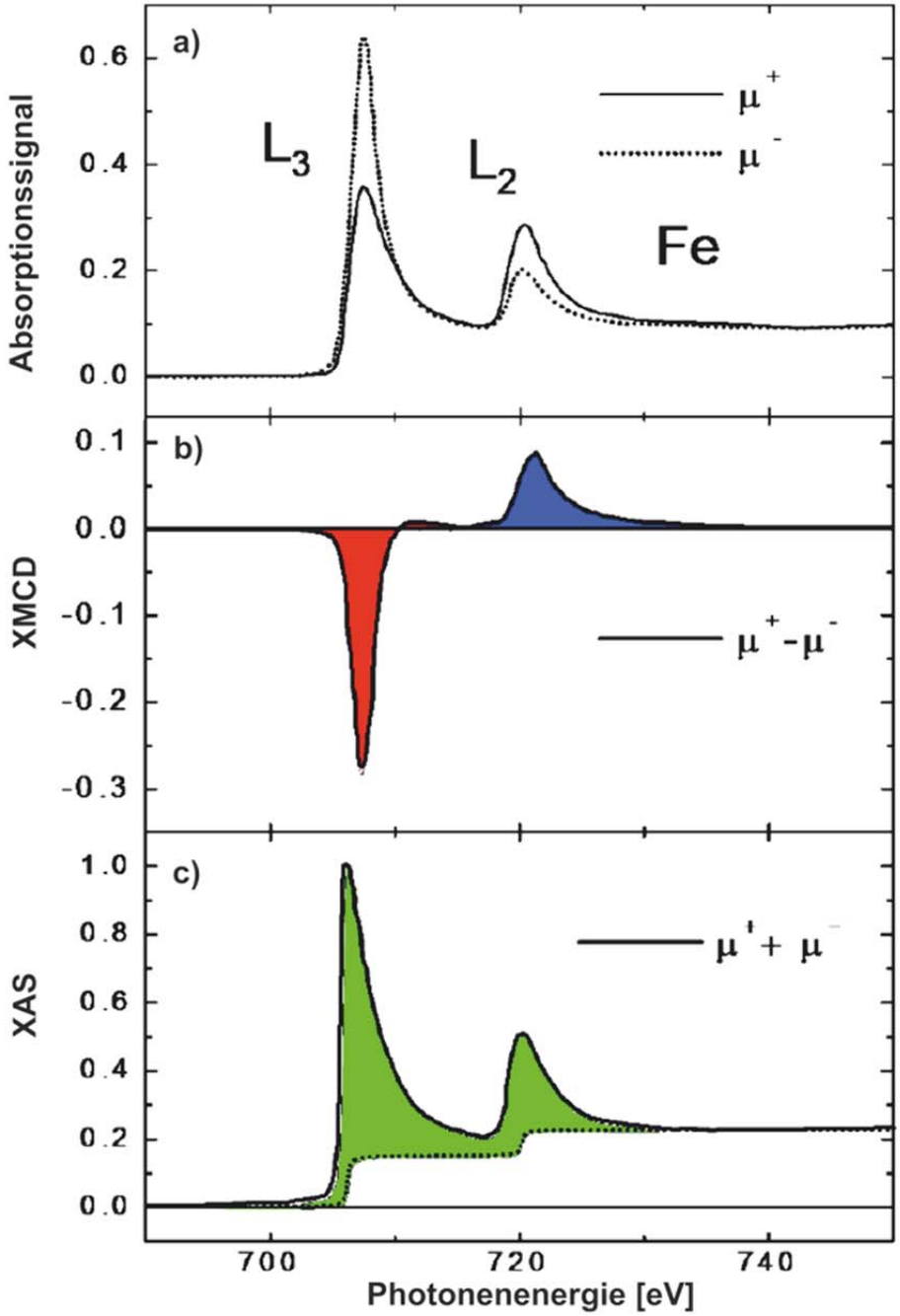

Abbildung 5-13: XMCD-Summenregeln [97]. a) zeigt beide Absorptionsspektren mit positivem und negativem Skalarprodukt aus Magnetisierung und Strahlpolarisation. In b) ist das resultierende XMCD-Differenzspektrum gezeigt, die Beiträge der einzelnen Kanten sind farblich getrennt. Das Differenzsignal an der L_3-Kante ist nach Konvention negativ und rot gekennzeichnet, das Differenzsignal an der L_2-Kante ist in blau markiert. In c) ist die Summe beider Absorptionsspektren aus a) mit abgezogener Stufe gezeigt.

Unter Vernachlässigung von $\langle T_Z \rangle$ und Ersetzen der Terme $\left(\mu^+ \pm \mu^-\right)$ durch die Farbcodes aus Abbildung 5-13 lauten die Summenregeln vereinfacht [97]:

(5.17) $$\mu_s = -2\frac{\text{Rot} - 2\cdot\text{Blau}}{\text{Grün}} N_h \mu_B \text{ und}$$

(5.18) $$\mu_l = -\frac{4}{3}\frac{\text{Rot} + \text{Blau}}{\text{Grün}} N_h \mu_B .$$

5.3.3. Momentenanalyse und Einflüsse auf die Form der Spektren

Nach van der Laan [98] lassen sich aus der Form der Absorptionsspektren weitere Rückschlüsse auf die magnetischen Eigenschaften der untersuchten Proben schließen (siehe auch Abbildung 5-14) und mit den Ergebnissen der Summenregelanalyse verknüpfen, die ja nur die Flächen unterhalb den Absorptionslinien berücksichtigt und nicht deren Form.

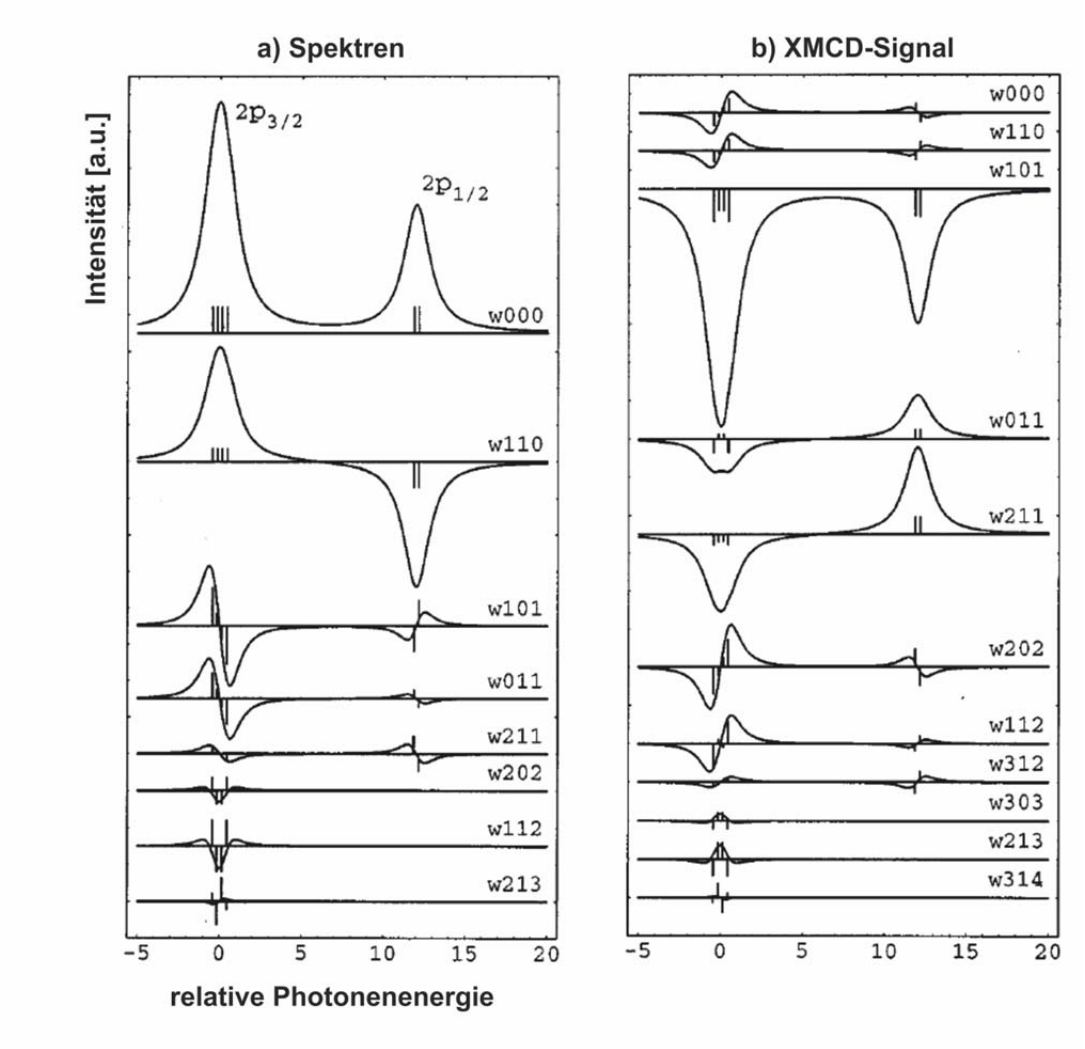

Abbildung 5-14: Einflüsse der verschiedenen magnetischen Beiträge zur Form der Spektren [98]. a) zeigt die berechneten isotropen Spektren, b) das resultierende XMCD-Signal. Wichtige Beiträge mit Relevanz für praktische Anwendungen stammen von der Zahl der Löcher (w000), der Spin-Bahn-Kopplung (w110), von Spinmomenten (w011) sowie von Bahnmomenten (w101).

Aus der Entstehung eines Lochs in der 2p-Schale resultieren verschiedene elektrostatische Multipol-Momente, die mit der 3d-Schale koppeln und die Form und Ausprägung der einzelnen Kanten verändern. Je nach Stärke der verschiedenen Parameter Spinmoment (in [98] als w^{011} bezeichnet), Bahnmoment (w^{101}) oder Spin-Bahn-Kopplung (w^{110}) verändert sich die Form der Spektren auf charakteristische Art und Weise. Auch der T_z-Term (w^{211}, siehe (5.15)) beeinflusst die Spektrenform, ist aber für Proben mit kubischer Symmetrie zu vernachlässigen [35]. Diese Einflüsse sind nicht nur qualitativer Natur, sie lassen sich auch zu einer quantitativen Abschätzung der verschiedenen magnetischen Beiträge verwenden, wie in mehreren Untersuchungen experimentell gezeigt werden konnte [98, 99].

5.3.4. Synchrotronstrahlung

Zur Untersuchung der 2p→3d Übergangsspektren der Übergangsmetalle benötigt man elektromagnetische Strahlung im weichen Röntgenbereich, also im Bereich von 400-1000 eV, deren Energie innerhalb dieses Bereiches beliebig variierbar und mit einer geringen Energieunschärfe zur Verfügung stehen soll. Zu Bereitstellung dieser Strahlung stehen moderne Synchrotrons der dritten Generation zur Verfügung. Die in dieser Arbeit gezeigten Röntgenabsorptionsmessungen wurden allesamt am Berliner Synchrotron BESSY II an der Beamline UE56-2/PGM-1 durchgeführt.

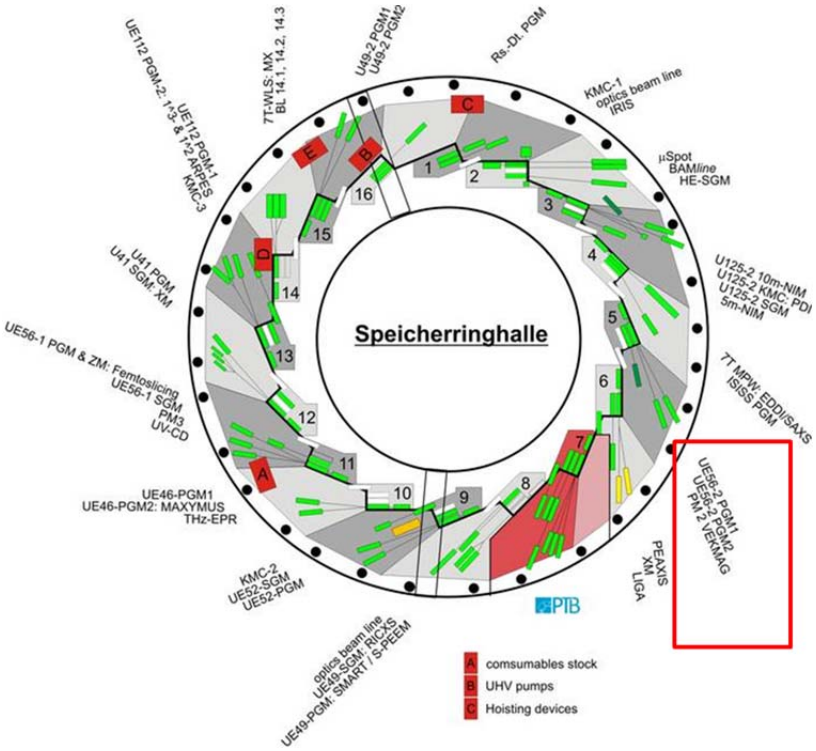

Abbildung 5-15: Übersicht des Speicherrings BESSY II mit den verschiedenen Beamlines [100]. Die zu den in dieser Arbeit gezeigten Messungen verwendete Beamline UE56-2 PGM1 ist rot umrandet und befindet sich in der Grafik im unteren Bereich rechts von der Mitte.

Ein Synchrotron besteht im Wesentlichen aus einem Speicherring, in dem hochenergetische Elektronen durch geeignete Magnetsysteme auf einer Kreisbahn gehalten werden. Durch weitere Magnetsysteme können diese Elektronen im Speicherring abgelenkt werden, wobei elektromagnetische Strahlung erzeugt wird, deren Energie und Polarisation von der Anordnung und Stärke des Magnetfeldes bestimmt wird. Die einfachste Bauweise ist ein sogenannter Bending-Magnet, der eine einfache Ablenkung der Elektronen auf eine Kreisbahn bewirkt. Die erzeugte Strahlung ist in der Ebene des Elektronenorbits linear polarisiert, darüber und darunter liegt eine mit dem Abstand vom Elektronenorbit zunehmende rechts- oder linkszirkulare Strahlpolarisation vor.

Eine höhere Intensität in einem energetisch engeren Fenster, die sogenannte Brillianz, und eine genauere Einstellung des Polarisationsgrades erreicht man mit periodischen Anordnungen von Permanentmagneten, die gegeneinander sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung verschoben werden können und somit Elektronen auf eine wellen- oder spiralförmige Bahn zwingen.

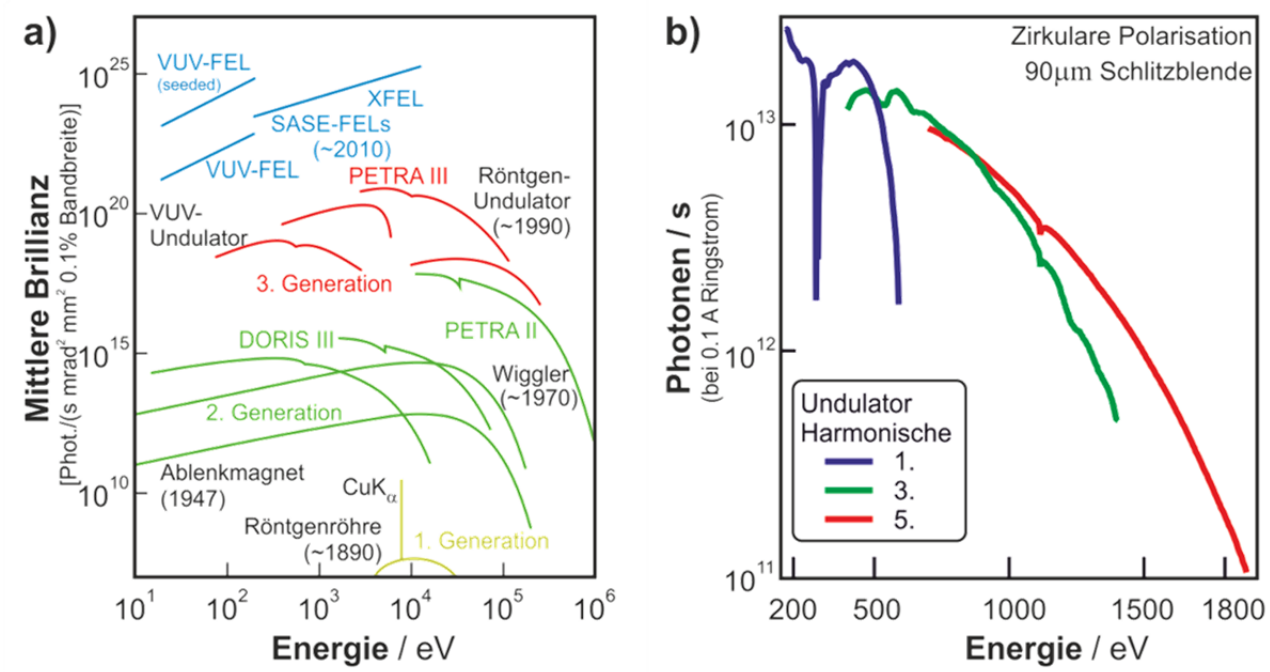

Abbildung 5-16: (a) Brillianz verschiedener Röntgenquellen [101] und (b) Intensität der Undulatorharmonischen am Beispiel der Beamline UE46 am Synchrotron BESSY in Berlin [102].

In diesen sogenannten Undulatoren wird die Anordnung der Magnete zudem so gewählt, dass die in den einzelnen Spiralen der Elektronenbahn erzeugte Strahlung miteinander konstruktiv interferiert, was zu einer deutlichen Erhöhung der Strahlintensität gegenüber einem Bendingmagneten führt. Das Prinzip eines solchen Undulators ist in Abbildung 5-17 dargestellt. Das Spektrum eines Undulators besteht aus einer intensiven schmalbandigen Linie und höheren Harmonischen, welche für die an der Beamline durchgeführten Messungen verwendet werden. Auch die verwendete Beamline verfügt

über einen solchen Undulator, es können Energien zwischen 60-1300 eV in zirkularer und linearer Polarisation erzeugt werden.

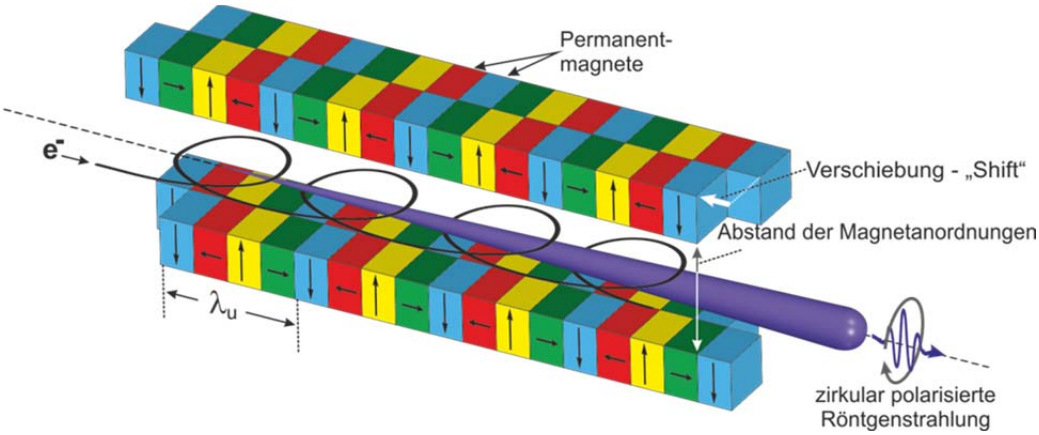

Abbildung 5-17: Prinzip eines Undulators zur Erzeugung linear oder zirkular polarisierter Strahlung (nach [46]). Der von der linken Seite eintreffende Elektronenstrahl wird durch die Anordnung von Magneten auf eine Spiralbahn gezwungen. Je nach Anordnung der einzelnen Magnete wird dabei linear oder zirkular polarisierte Strahlung erzeugt, die bei geeigneter Undulatorperiode λ_u interferiert und somit eine hohe Brillanz liefert.

Nach der Erzeugung der Röntgenstrahlung passiert diese zur Verbesserung der Energieauflösung einen Gittermonochromator und wird in der Beamline durch verschiedene optische Elemente zum Experiment gelenkt, wo sie für die durchzuführenden Messungen zur Verfügung steht. Da die Schärfe der gemessenen Spektren durch die endliche Lochlebensdauer auf etwa 1 eV begrenzt ist, wird die Auflösungsgrenze der Methode nicht durch technische Gerätschaften, sondern durch die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Systeme begrenzt. Das Schema einer solchen Beamline ist in Abbildung 5-18 dargestellt.

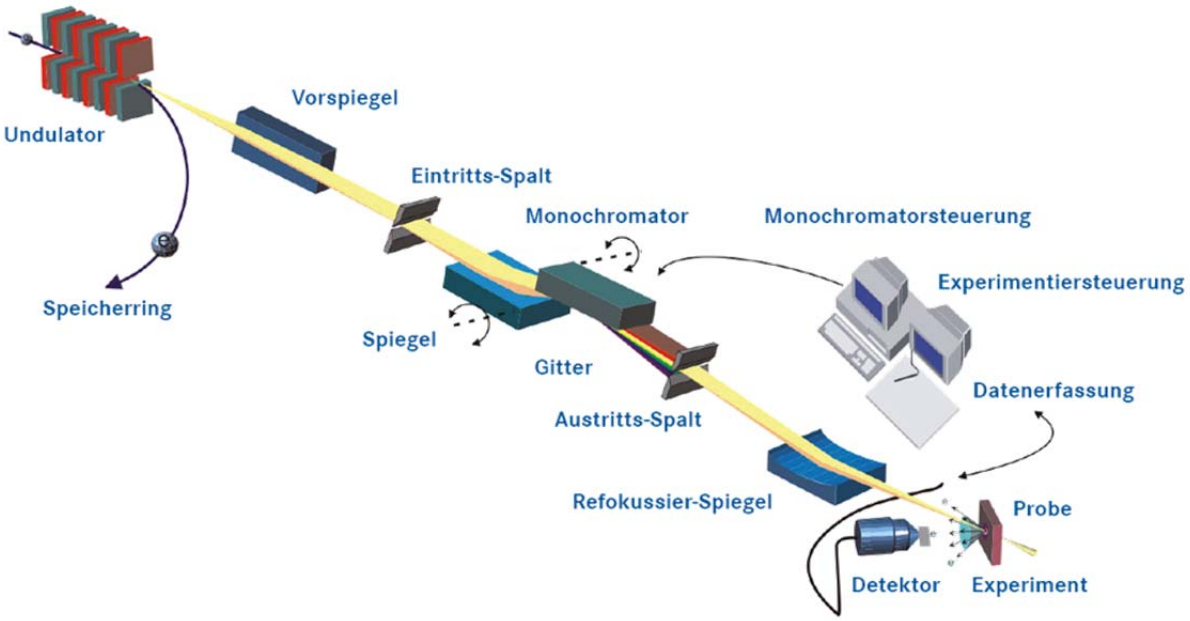

Abbildung 5-18: Schematische Darstellung einer Beamline am BESSY-Synchrotron [103]. Die im Undulator erzeugte Strahlung (siehe Abbildung 5-17) wird durch eine Optik auf den Monochromator gelenkt, der aus einem Gitter besteht und die gewünschte Wellenlänge/Energie aus dem Undulatorspektrum separiert. Die Strahlung wird anschließend fokussiert und tritt schließlich über einen Anschluss in das Experiment ein, wo sie für die verschiedenen Messungen verwendet werden kann.

5.3.5. Messungen mit ERNSt

Zur Durchführung der Röntgenabsorptionsmessungen wurde die Reflektometriekammer ERNSt (**St**uttgart **N**ovel **R**eflectometer **E**xperiment) verwendet [104]. Es handelt sich hier um ein von Sebastian Brück und Bernd Ludescher entwickeltes und gebautes UHV-Experiment, das in der Hauptsache für die Durchführung von Reflektometrieexperimenten konzipiert wurde und darum eine extrem genaue Probenwinkeleinstellung erlaubt. Ein Schema des Aufbaus ist in Abbildung 5-19 zu sehen.

Der von der linken Seite durch die Verbindung mit dem Strahlrohr eintreffende Röntgenstrahl gelangt zunächst durch ein goldbeschichtetes Gitter, das als Referenz für die Strahlintensität und somit zur Normierung der Einzelspektren verwendet wird. Die Probe befindet sich auf einem Manipulator, der um 360° um die Probenachse θ rotierbar ist. Außerdem ist eine vollständige Rotation um den Winkel ϕ um die Probennormale möglich. Der Probenhalter verfügt außerdem über die Möglichkeit zur Kühlung der Proben mit flüssigem Helium oder Stickstoff, es ist eine minimale Probentemperatur von etwa 40 K erreichbar. Detektor und Magnetsystem befinden sich auf unabhängig von der Probe rotierbaren Führungen, die Absorption kann sowohl über Messung des bei der Absorption von Röntgenstrahlung entstehenden Fluoreszenzlichts (Total Fluorescence Yield – TFY) als auch über den Probenstrom gemessen werden (Total Electron Yield – TEY). Nähere Details zu den Messmodi sind in den Abschnitten 5.3.7 und 5.3.8 zu finden.

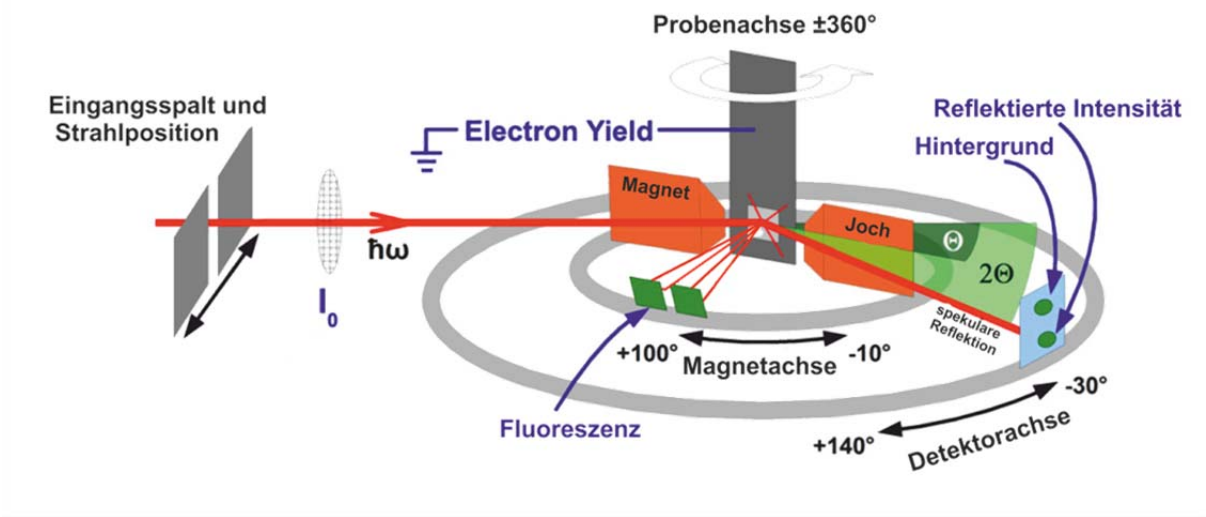

Abbildung 5-19: Schematische Zeichnung des Aufbaus von ERNSt. Der Synchrotronstrahl trifft von rechts durch den Eingangsspalt auf das Experiment. Die Strahlintensität I_0 wird an einem Goldgitter bestimmt, anschließend trifft der Strahl auf die Probe, die an einem um θ=360° um die Probenachse drehbaren Manipulator befestigt ist. Hier können der Electron Yield, die erzeugte Fluoreszenz sowie die reflektierte Intensität gemessen werden. Die Probe befindet sich zwischen den zwei Polen eines Magnetjochs, wodurch ein Magnetfeld der gewünschten Stärke angelegt werden kann. Bild reproduziert aus [41].

Das maximale Magnetfeld beträgt 260 mT bei Verwendung der standardmäßigen Polschuhe, deren gegenseitiger Abstand 30 mm beträgt. Zur Aufzeichnung sämtlicher Messsignale werden Keithley 6517A-Elektrometer benutzt, die zu einer Messgenauigkeit im Femtoampère-Bereich in der Lage sind. Mit dieser Ausstattung ist eine äußerst präzise Messung von Absorptionsspektren möglich, wie sie zur Auswertung der sehr kleinen XMCD-Differenzsignale nötig ist.

Die Messung von Absorptionsspektren kann auf zwei verschiedene Weisen geschehen. Für schnelle Übersichtsmessungen wird der Fastscan-Modus verwendet. Hierbei wird die Energie der Strahlung durch ein kontinuierliches Fahren des Undulators stetig verändert und währenddessen das Messsignal aufgezeichnet. Dies reduziert die Messzeit erheblich, kann aber zu leichten Verschiebungen der Energie und einem Verwaschen der Spektren führen. Aus diesem Grund wird dieser Modus nicht für quantitative Auswertungen verwendet.

Ansonsten geschieht die Aufnahme der Spektren schrittweise, hierbei wird jeder Energiewert angefahren und bei dieser Energie über eine geeignete Menge von Einzelmessungen gemittelt, um das statistische Rauschen des Messsignals zu reduzieren.

Dies führt zu deutlich exakteren Messungen und macht diesen Modus geeignet, um quantitative Auswertungen und genaue Analysen der magnetischen Probeneigenschaften durchzuführen. Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren (siehe Kapitel 6.3) wurden folglich allesamt in einzelnen Energieschritten aufgenommen.

5.3.6. Messmodi zur Bestimmung von Absorptionssignalen

Eine Messung der Absorption über die transmittierte Intensität erfordert ein transparentes und ausgedünntes Substrat sowie sehr dünne Filme, da insbesondere im Bereich der weichen Röntgenstrahlung die Eindringtiefe an den Absorptionskanten nur noch 20-50 nm beträgt und nahezu keine Strahlung mehr die Probe durchdringen kann.
Aus diesem Grunde muss die Absorption über Sekundärprozesse bestimmt werden, nämlich über den bei der Absorption entstehenden Fotostrom (englisch: *total electron yield – TEY*) oder über die entstehende Fluoreszenzstrahlung (englisch: *total fluorescence yield – TFY*). Während der Fotostrom nahezu proportional zur Anzahl der Absorptionsereignisse ist und für quantitative Untersuchungen herangezogen werden kann, ist dies bei der Fluoreszenz nicht der Fall. Im Folgenden sollen beide Modi genauer beschrieben werden.

5.3.7. Total Electron Yield (TEY)

Nach der Erzeugung eines Loches in einer kernnahen Schale durch Absorption eines Röntgenphotons wird dieses Loch in der Regel schnell (in der Größenordnung von Femtosekunden) wieder durch ein Elektron aus einer höheren Schale geschlossen. Die dabei frei werdende Energie kann an andere Elektronen mit niedrigerer Bindungsenergie abgegeben werden, die dadurch ihrerseits aus ihren Bindungen gerissen werden. Dieser Vorgang ist als Auger-Prozess bekannt und wiederholt sich für die Sekundärelektronen, so dass die Absorption eine Lawine von Elektronen auslöst, die sich der Probenoberfläche nähern. Ist die Energie dieser Elektronen höher als die Austrittsarbeit der Probe, verlassen diese die Probe und führen zu deren Aufladung. Ein Schema des experimentellen Aufbaus einer TEY-Messung ist in Abbildung 5-20 zu sehen.

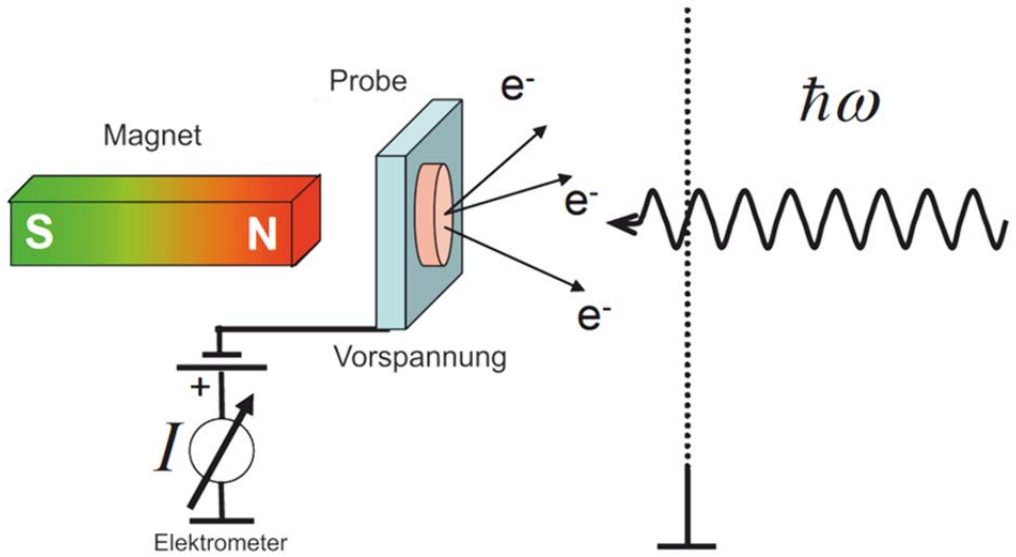

Abbildung 5-20: Setup eines TEY-Experimentes [97]. Die auftreffende Strahlung wird absorbiert und führt über Auger-Prozesse zum Auftreten von Photoelektronen, die die Probe verlassen. Der nachfließende Strom wird durch ein empfindliches Elektrometer registriert und wird zur Messung der absorbierten Intensität verwendet.

Der nachfließende Strom, der nahezu proportional zur Menge der Absorptionsereignisse ist, wird durch ein hochsensibles Elektrometer gemessen und als Messgröße zur Quantifizierung der Röntgenabsorption verwendet. Auch wenn der TEY-Modus eine hervorragende Möglichkeit zur Absorptionsmessung bietet, müssen zu seiner Anwendung einige experimentelle Hürden überwunden werden.

Das angelegte Magnetfeld übt eine Lorentzkraft auf die Elektronen aus und führt dazu, dass diese sich auf Spiralbahnen bewegen. Ein Teil der Elektronen gelangt somit wieder zurück auf die Probe, reduziert den nachfließenden Strom und beeinflusst somit die Ergebnisse der XMCD-Messungen. Um das Zurückfliegen der Elektronen zu verhindern, wird die Probe auf eine negative Spannung gesetzt, wodurch die Wahrscheinlichkeit eines Wiederauftreffens der Elektronen reduziert wird und die Qualität der Messungen deutlich erhöht werden kann.

Eine weitere Eigenschaft der TEY-Messungen ist ihre starke Oberflächensensitivität. Diese liegt an der äußerst geringen Austrittslänge der freigesetzten Elektronen und beschränkt den Einsatzbereich der TEY-Methode auf die obersten Nanometer der Probe (siehe dazu auch Abbildung 4-14).

Falls die Absorptionslänge der Photonen deutlich größer als die Austrittslänge der Elektronen ist, so lässt sich der nachfließende Strom I_{TEY} in Abhängigkeit der energieabhängigen Absorption $\mu(E)$ wie folgt ausdrücken [105]:

(5.19) $$I_{\mathrm{TEY}} = k \cdot I_0 \cdot \frac{\mu(E)}{\cos\theta} \cdot \xi$$

Hierbei ist k ein Proportionalitätsfaktor, I_0 die Strahlintensität, θ der Winkel des Strahls zur Oberflächennormalen und ξ die effektive freie Weglänge der Sekundärelektronen.

Im Falle von hoher Absorption wie z.B. an den Absorptionskanten ist diese Näherung allerdings nicht mehr gültig, es kommt zu sogenannten Selbstabsorptionseffekten [105], die die Messungen und die anschließende Auswertung beeinflussen. Da der Effekt auf die relative Vergleichbarkeit der Messungen an identisch beschaffenen Proben keinen großen Einfluss zeigt, wurde hier auf eine zeitaufwändige Durchführung winkelabhängiger Messungen verzichtet, die zu einer Korrektur der Selbstabsorption notwendig wären [106].

5.3.8. Total Fluorescence Yield (TFY)

Bei dieser Methode wird die bei der Wiederbesetzung eines Loches in einer kernnahen Elektronenschale entstehende Fluoreszenzstrahlung benutzt, um die Absorption in der Probe zu bestimmen.

Der Fluoreszenzkanal ist weitaus weniger intensiv als derjenige der Auger-Elektronen. An den L-Kanten der Übergangsmetalle beträgt die Ausbeute weniger als 1% des Auger-Kanals, woraus sich eine reduzierte Qualität der Messungen verglichen mit dem TEY-Modus ergibt. Da der Fluoreszenzkanal von den Dipolauswahlregeln bestimmt wird, beinhaltet er einen intrinsischen Dichroismus, der sich seinerseits auf die erhaltene Form der Spektren auswirkt und diese somit für quantitative Analysen ungeeignet macht [107].

Der Vorteil des TFY besteht darin, dass die Austrittslänge der Photonen deutlich größer ist als die der beim Absorptionsprozess entstehenden Sekundärelektronen, was es möglich macht, die Absorption vergrabener Schichten zu untersuchen. Auch die Messungen im TFY-Modus können stark von Selbstabsorptionsprozessen beeinflusst werden.

5.3.9. Auswertung der XMCD-Messungen

Ein XMCD-Differenzsignal zur elementspezifischen Untersuchung eines magnetischen Probensystems lässt sich im Falle rotierbarer magnetischer Momente durch Differenzbildung zweier Spektren erhalten, die entweder mit veränderter Magnetisierung oder veränderter Polarisation gemessen werden. Das detaillierte Vorgehen wird in Kapitel 5.3.10 beschrieben. Beide Messungen führen nach (5.14) zu einem identischen Ergebnis für das XMCD-Signal. Da in der Praxis das Schalten des Magnetfeldes deutlich schneller zu bewerkstelligen ist als das Verändern der Strahlpolarisation, für die jedes Mal der Undulator des Synchrotrons gefahren werden müsste, werden hier Messungen stets mit fester

Polarisation und veränderlichem Feld durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit und zur Bestimmung gepinnter Momente, auf die später noch eingegangen werden soll, wurden die Absorptionsmessung anschließend mit entgegengesetzter Polarisation wiederholt (siehe ebenfalls Kapitel 5.3.10). Die gemessenen Spektren müssen anschließend durch eine Fitprozedur auf die in Abbildung 5-13 gezeigte Form gebracht werden, d.h. der Wert vor der Kante muss Null betragen, die Region hinter den Kanten wird auf den Wert Eins normiert.

Der erste Schritt in dieser Prozedur ist die Normierung auf den Ringstrom. Da die vom Synchrotron erzeugte Strahlintensität von der ausgewählten Energie abhängt, ist es zunächst notwendig, das detektierten Absorptionssignal durch den am Goldgitter erzeugten und gemessenen Photostrom zu teilen.

Der nächste Schritt in der Bearbeitung der Spektren ist die Korrektur des sogenannten Nord-Süd-Effektes. Dieser Effekt entsteht durch das verwendete Messschema, bei dem bei festgehaltener Strahlpolarisation zunächst für eine festgehaltene Energie zwei Messungen mit wechselndem Magnetfeld durchgeführt werden. Dieses Messverfahren wird nun für alle gewählten Energieschritte durchgeführt, dabei entspricht die erste Feldrichtung einer Messung bei gegebener Energie stets der zweiten Feldrichtung in der vorherigen Messung. Obwohl nach jeder Änderung des Magnetfeldes eine gewisse Wartezeit vor Beginn der Messung eingehalten wird, ist aufgrund der Induktivität der Magnetspulen das Feld zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen nie genau identisch. Aufgrund der Erhöhung der Felder bei der zweiten Messung mit nominell identischer Feldstärke und Feldrichtung entsteht ein „Zickzack-Muster im Absorptionssignal (siehe die schwarze Kurve in Abbildung 5-21). Das korrigierte Signal $I_{n,korr}$ der *n*-ten Messung wird unter Einbeziehung der Messwerte des vorhergehenden sowie des darauffolgenden Energieschrittes bei gleicher Feldrichtung wie folgt berechnet [108]:

$$I_{n,korr} = \frac{1}{4}\left(I_{n-1} + I_{n+1}\right) + \frac{1}{2} I_n \,. \tag{5.20}$$

Das Ergebnis dieses Korrekturverfahrens wird in Abbildung 5-21 gezeigt und zeigt die gelungene Korrektur des Nord-Süd-Effektes, die aus einem Vergleich der beiden Kurven ersichtlich ist.

Trotz der Normierung auf den Ringstrom ist in den Spektren in Abbildung 5-21 immer noch eine unterschiedliche Steigung vor und nach den Absorptionskanten festzustellen. Der Grund dafür ist der nicht vollständig lineare Zusammenhang zwischen Strahlintensität und gemessener Absorption im TEY-Modus, der auch nach der ersten Korrektur noch sichtbar zu Tage tritt.

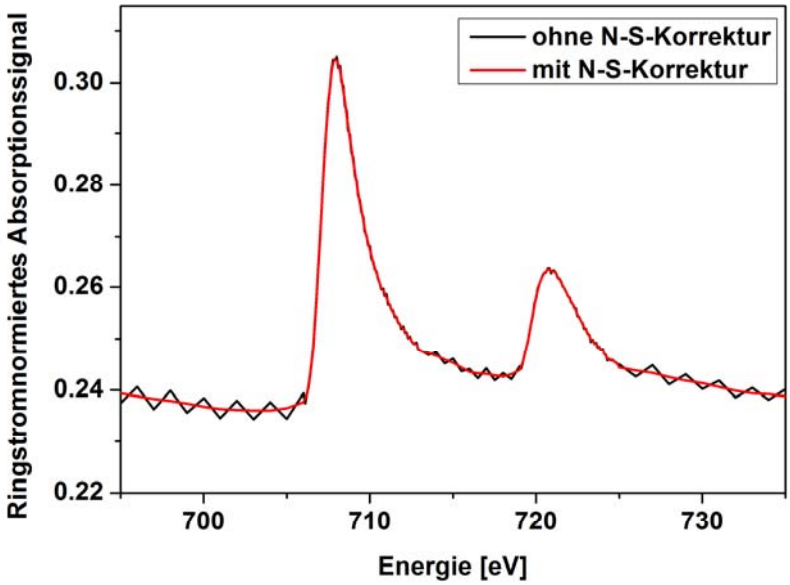

Abbildung 5-21: Messsignal vor (schwarze Kurve) und nach der Korrektur (rote Kurve) des Nord-Süd-Effektes. Das Zick-Zack Muster entsteht durch einen Wechsel des Magnetfeldes von positiver zu negativer Sättigung an jedem Energiewert. Trotz einer Wartezeit im Bereich von einer bis zwei Sekunden verhindert die Induktion in den felderzeugenden Schleifen das Erreichen vollständiger Sättigung und führt zu der gezackten Kurvenform. Die Korrektur wird durch eine gewichtete Mittelung jedes Messwertes mit den zwei Nachbarpunkten vorgenommen.

Der Einfluss des Ringstromes auf die Form der Spektren erlaubt es nicht, einen einfachen linear verlaufenden Hintergrund zur weiteren Bearbeitung der Spektren anzunehmen sondern erfordert ein anspruchsvolleres Verfahren, die sogenannte *Fitnormierung*. Diese Methode wurde von Patrick Audehm in der Software *Origin* implementiert und zur weiteren Korrektur des experimentellen Hintergrundes verwendet.

Hierzu wird ein vollständiger Satz von Spektren[7], der an ein und derselben Position einer Probe gemessen wurde, zuerst wie oben beschrieben auf den Ringstrom normiert und der Nord-Süd-Effekt korrigiert. Aus diesen Spektren wird dann zunächst ein Mittelwertspektrum gebildet, dieses wird dann durch das Anfitten einer Geraden vor und einer Geraden hinter den Kanten auf die zur Anwendung der Summenregeln (Kapitel 5.3.2) erforderliche Form gebracht, d.h. der Wert vor beiden Absorptionskanten beträgt Null, der Wert dahinter Eins.

Jedes einzelne Spektrum wird nun für sich auf den nichtresonanten Hintergrund des kantennormierten Spektrums gefittet, das heißt, die Absorptionskanten selbst werden hierbei ausgespart, um keine Auswertungsartefakte zu erzeugen.

Durch das beschriebene Verfahren werden ebenfalls leichte experimentelle Artefakte, die beispielsweise durch Einflüsse des anliegenden Magnetfeldes und unterschiedliche Strahlpositionen in den

[7] Dies bedeutet Messungen aller vier möglichen Kombinationen aus Polarisation und Magnetfeld.

beiden Polarisationsrichtungen entstehen können, entfernt. Man erhält dadurch einen vollständigen Satz an Spektren, der miteinander verrechnet werden kann, um die in Abschnitt 5.3.10 beschriebene Auswertung durchführen zu können. Die verschiedenen Spektren werden dabei voneinander abgezogen, wobei die Konvention ein negatives Vorzeichen des Differenzsignals an der L_3-Kante vorschreibt. Abschließend kann eine quantitative Auswertung mittels der Summenregeln (siehe Abschnitt 5.3.2) erfolgen.

5.3.10. Rotierbare und gepinnte magnetische Momente und deren Unterscheidung in der experimentellen Praxis

Die bisherigen Herleitungen und Aussagen wurden alle für den Fall getätigt, dass die komplette Magnetisierung des untersuchten Probensystems vollständig rotierbar sei.
Da nun insbesondere die Existenz des Exchange-Bias durch die Existenz unkompensierter gepinnter magnetischer Momente erklärt wird, ist es erforderlich, diese vom rotierbaren Anteil der Magnetisierung trennen zu können. Auch dies geschieht durch geschickte Anwendung von XMCD-Messungen.
Abbildung 5-22 zeigt ein Schema der angenommenen magnetischen Konfiguration in einem Exchange-Bias System. Dieses enthält der Theorie nach rotierbare (grüner Pfeil) und gepinnte (roter Pfeil) unkompensierte magnetische Momente, von denen lediglich der rotierbare Anteil dem externen Feld (blauer Pfeil) folgt.

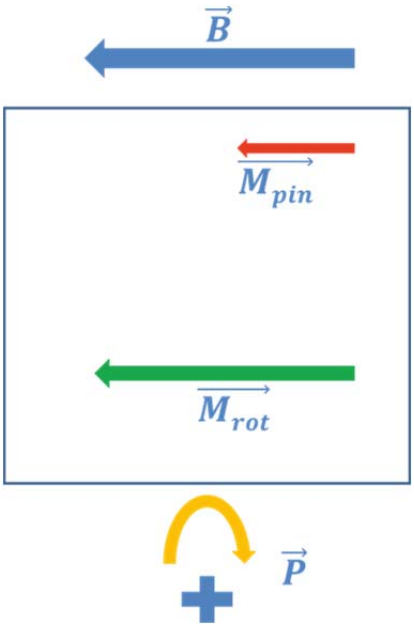

Abbildung 5-22: Konfigurationsschema der Absorptionsmessung μ^+ eines Exchange-Bias-Systems. $\vec{\mathbf{B}}$ bezeichnet das externe Feld, $\vec{\mathbf{P}}$ die Strahlpolarisation. Die Probenmagnetisierung teilt sich in einen rotierbaren Anteil $\vec{\mathbf{M}}_{rot}$ sowie einen gepinnten Anteil $\vec{\mathbf{M}}_{pin}$ auf.

Externes Magnetfeld und Polarisation des Synchrotronstrahls (gelber Pfeil unten) stehen hier antiparallel, was nach (5.14) der Konfiguration μ^+ entspricht. Lediglich die rotierbaren magnetischen Momente (grüner Pfeil) folgen der Ausrichtung des Magnetfeldes, die gepinnte Magnetisierung (roter Pfeil) bleibt davon unbeeinflusst. Dreht man nun im Vergleich zur Konfiguration in Abbildung 5-22 das Magnetfeld und subtrahiert man das Skalarprodukt aus resultierender Magnetisierung und Strahlpolarisation beider Messungen voneinander, so erhält man das Abbildung 5-23 gezeigte Bild.

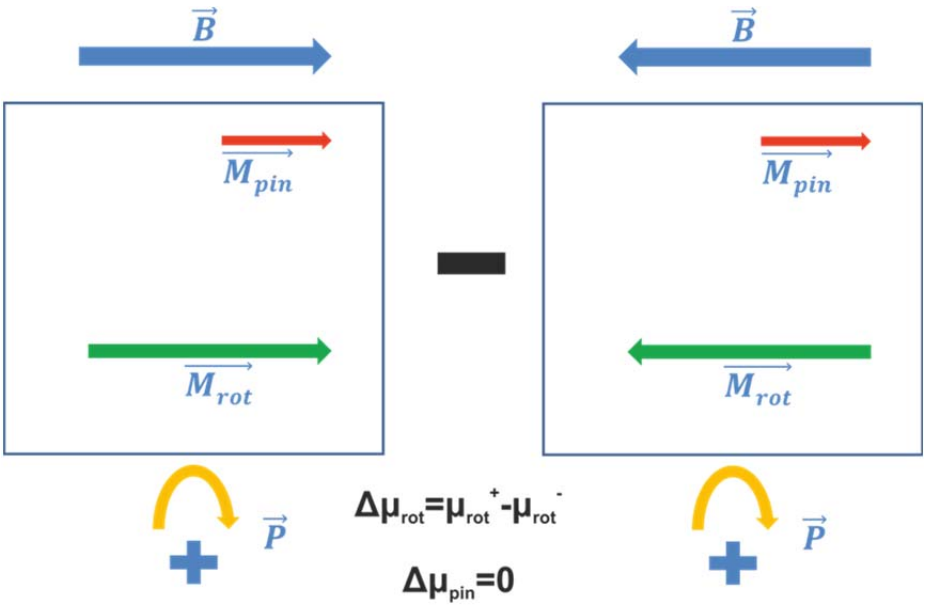

Abbildung 5-23: Konfiguration bei Drehung des externen Feldes. Das Differenzsignal $\Delta\mu_{rot}$ ist proportional zum Skalarprodukt aus Magnetisierung und Polarisation und stammt hier alleine von den rotierbaren unkompensierten Momenten, die der Orientierung des Magnetfeldes folgen. Die gepinnten unkompensierten Momente folgen nicht der Ausrichtung des externen Feldes, das von ihnen erzeugte Differenzsignal verschwindet. Dieses Verfahren wurde bei der Auswertung der rotierbaren Momente in Kapitel 5.3 verwendet.

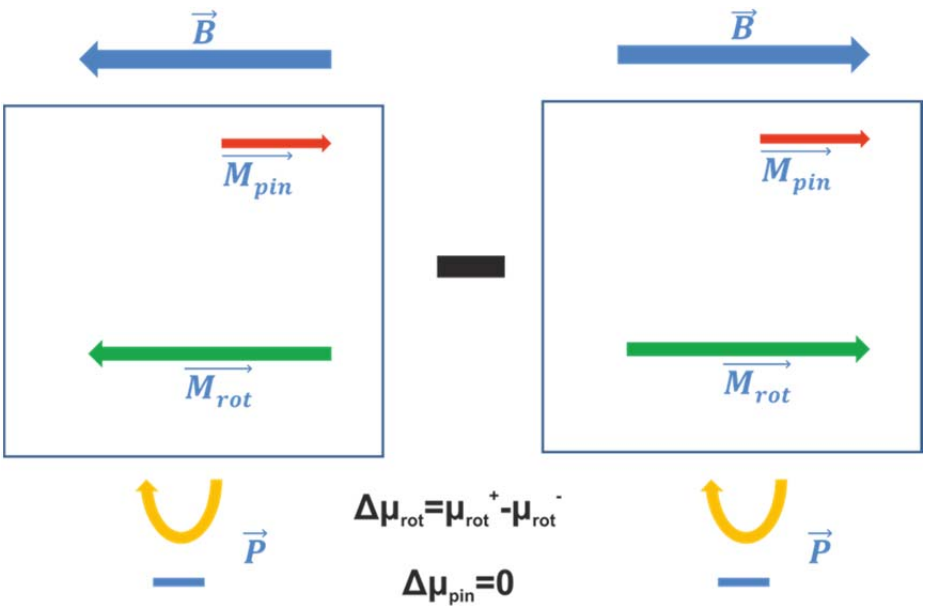

Abbildung 5-24: Alternative Konfiguration bei Drehung des externen Feldes. Das Differenzsignal ist identisch zu dem in Abbildung 5-23.

Die Drehung des Magnetfeldes bewirkt lediglich eine Drehung der rotierbaren magnetischen Momente, während die gepinnten Momente in ihrer Orientierung verharren. Das Differenzsignal $\mu^{+} - \mu^{-}$ stammt somit alleine vom rotierbaren Anteil der Magnetisierung.

Das zweite Szenario ist eine Drehung der Strahlpolarisation bei unverändertem Feld. Der Vergleich beider Konfigurationen ist in Abbildung 5-25 gezeigt.

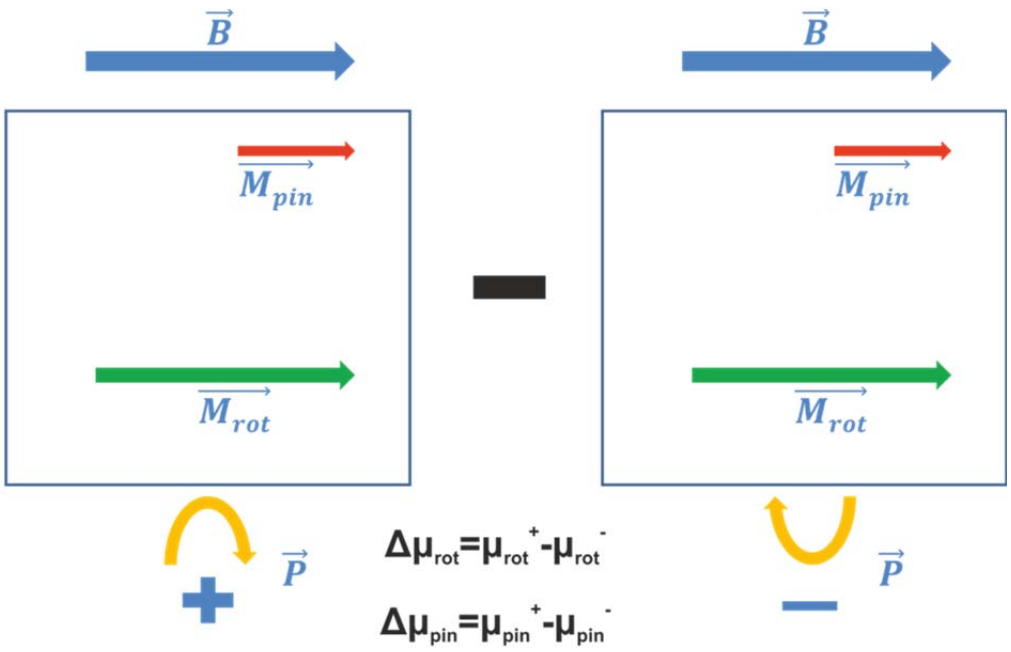

Abbildung 5-25: Drehung der Polarisation bei unverändertem Feld bei paralleler Anordnung gepinnter und rotierbarer Momente. Bildet man hier die Differenz $\Delta\mu$ aus den Skalarprodukten von Magnetisierung und Polarisation, so erhält man eine Addition der Beiträge von gepinnten und rotierbaren Momenten. Um ein allein von rotierbaren Momenten erzeugtes Differenzsignal zu erhalten, ist auf die in Abbildung 5-23 und/oder Abbildung 5-24 gezeigten Messkonfigurationen zurückzugreifen.

Im Falle von Abbildung 5-25 sind gepinnte und rotierbare Anteile der Magnetisierung parallel angeordnet. Man erhält dadurch im Differenzsignal eine höhere Gesamtmagnetisierung, als es für eine alleinige Messung der rotierbaren magnetischen Momente wie in Abbildung 5-23 oder Abbildung 5-24 der Fall wäre.

Für Messungen, die ausschließlich den gepinnten Anteil der Magnetisierung berücksichtigen, müssen relativ zur Vergleichsmessung stets sowohl Polarisation als auch Magnetfeld verändert werden. Die entsprechenden Schemata sind in Abbildung 5-26 und Abbildung 5-27 gezeigt.

In beiden Fällen ist das Skalarprodukt der rotierbaren Magnetisierung mit der Strahlpolarisation in beiden miteinander zu verrechnenden Konfigurationen identisch und verschwindet bei der Differenzbildung. Da die Differenz der rotierbaren Momente in beiden Konfigurationen Null ergibt, ergeben beide Messungen somit ein identisches, nicht verschwindendes Signal der gepinnten Momente.

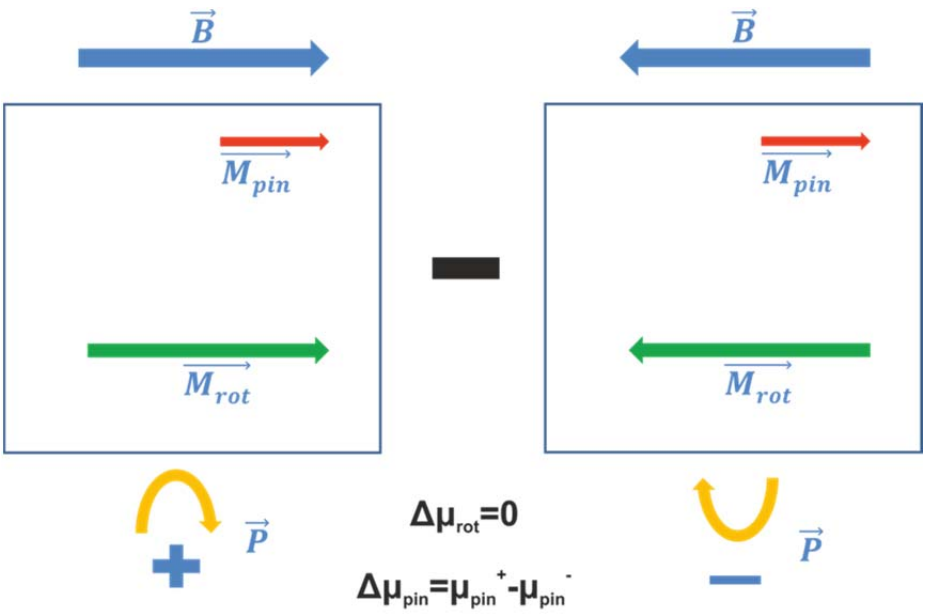

Abbildung 5-26: Konfiguration zur Messung gepinnter Momente. Es werden sowohl das externe Magnetfeld als auch die Polarisation des Strahles gedreht. Das Differenzsignal resultiert nun einzig und allein von unkompensierten gepinnten Momenten, da Polarisation und die rotierbare Magnetisierung in beiden Messungen ein identisches Skalarprodukt aufweisen.

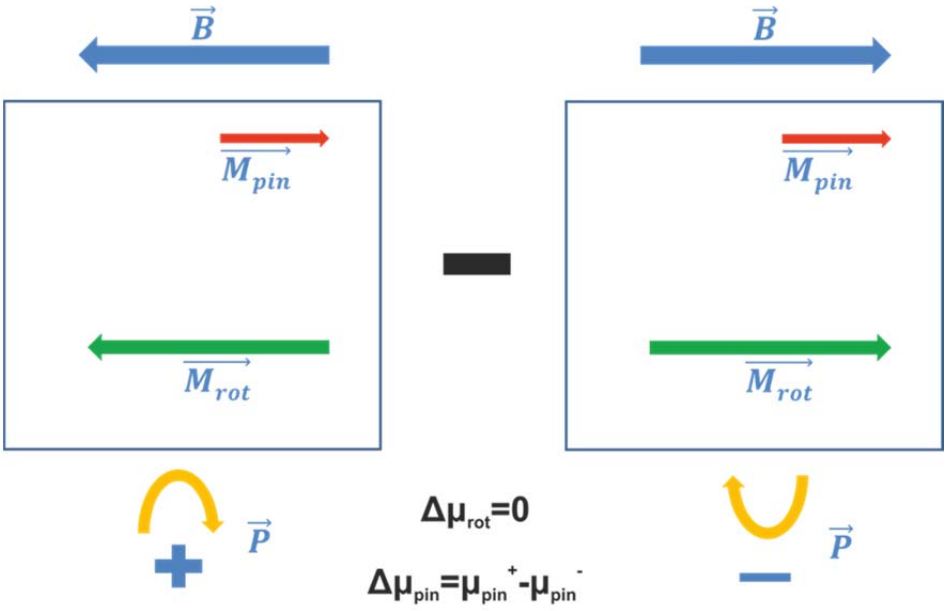

Abbildung 5-27: Alternative Konfiguration zur Messung unkompensierter gepinnter Momente. Im Vergleich zu Abbildung 5-26 ist das Magnetfeld der Einzelmessungen jeweils gedreht, die Orientierung der gepinnten Momente und damit das von ihnen erzeugte Differenzsignal bleiben jedoch unverändert. Die Skalarprodukte rotierbarer unkompensierter Momente und der Polarisation heben sich wiederum auf.

6.Ergebnisse

Im nun folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse der Arbeit vorgestellt und diskutiert werden.
Zunächst wird dabei der Präparationsprozess der untersuchten FeMn/Co-Proben detailliert beschrieben (Abschnitt 6.1). Er bildet das Fundament der vorliegenden Arbeit und beinhaltet neben der Deposition der einzelnen Schichten auch Messungen zur strukturellen Probencharakterisierung.
Diese bestehen in einer detaillierten Beschreibung der kristallinen Schichteigenschaften sowie der Schichtzusammensetzung unter Berücksichtigung aller während des Herstellungsprozesses in der MBE experimentell zugänglichen Parameter.
Anschließend daran wurde die Schicht- und Oberflächenstruktur außerhalb der UHV-Kammer fortgesetzt, hierbei wurden insbesondere die Kristallstruktur der Probensysteme mittels Röntgendiffraktion bestimmt, sowie Mikroskopiemethoden wie die Rasterkraftmikroskopie und die Transmissionselektronenmikroskopie zur weiteren Überprüfung der strukturellen Eigenschaften eingesetzt.
Nach Abschluss der Strukturuntersuchungen folgte eine genaue Untersuchung der magnetischen Probeneigenschaften (siehe Kapitel 6.2), hierzu zählen sowohl temperaturabhängige Messungen der Magnetisierung im SQUID als auch winkelabhängige Studien mittels MOKE-Magnetometrie unter starker Einbeziehung der FORC-Methode.
Den Abschluss der experimentellen Arbeiten bildet die detaillierte Untersuchung der antiferromagnetischen/ferromagnetischen Grenzfläche mittels XAS/XMCD-Messungen, die Studien des magnetischen Verhaltens auf atomarer Ebene ermöglichen (zu finden in Kapitel 6.3). Als Ergebnis dieser Studien konnten neue Erkenntnisse über das elementspezifische magnetische Kopplungsverhalten an der antiferromagnetischen/ferromagnetischen Grenzfläche gewonnen werden, aufgetrennt in die jeweiligen Beiträge von magnetischen Spin- und Bahnmomenten.

6.1. Herstellung und strukturelle Charakterisierung des FeMn/Co-Schichtsystems

Eine wesentliche Aufgabe der in dieser Arbeit gezeigten Probenpräparation bestand zunächst darin, ein aus dem Antiferromagneten FeMn sowie dem Ferromagneten Co bestehendes Exchange-Bias-System mit definierter Kristallstruktur und möglichst glatter Grenzfläche herzustellen, um ein geeignetes Fundament für die später folgenden Röntgenabsorptionsmessungen zu erhalten. Als geeignete Methode zum Zweck der Probenpräparation bietet sich die Molekularstrahlepitaxie an, da hierbei unter passenden Systemparametern durch das langsame Filmwachstum eine sehr genaue Kontrolle über Schichtdicken und Kristallstruktur erhalten werden kann. Die Durchführung der Präparation soll im Folgenden im Detail und Schicht für Schicht beschrieben werden. Dies beinhaltet auch die syste-

matische Beschreibung der strukturellen Charakterisierung unter dem Einfluss verschiedener Systemparameter wie der Kristallstruktur oder der Substrattemperatur, bei der der Wachstumsprozess stattfindet. Eine genaue Beschreibung des Präparationsvorganges zusammen mit den Ergebnissen der durchgeführten Charakterisierungsmessungen wurde veröffentlicht und ist in [109] zu finden.

6.1.1. Präparation des Probensystems

Bereits die Wahl eines geeigneten Substrates ist entscheidend für die Eigenschaften der später darauf aufwachsenden Schichten. Um ein epitaktisches Wachstum zu bewerkstelligen, müssen dessen Bindungseigenschaften sowie Kristallstruktur und Gitterparameter nahezu mit denen der aufzuwachsenden Schichten übereinstimmen (vergleiche Kapitel 4.1.2). Im Falle magnetischer Materialien sind außerdem Einflüsse der Kristallstruktur auf die magnetischen Probeneigenschaften zu erwarten.
Unter diesen Voraussetzungen ist prinzipiell ein metallisches Substrat die erste Wahl, um ein epitaktisches Wachstum des FeMn/Co-Systems zu erzielen. Tatsächlich erfüllt einkristallines Kupfer die gewünschten Eigenschaften [110], da es sowohl seine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur mit FeMn teilt, als auch eine nahezu identische Gitterkonstante von $a_{Cu} = 0,3616\ \mathrm{nm}$, verglichen mit $a_{FeMn} = 0,3629\ \mathrm{nm}$, aufweist. Der entscheidende Nachteil von Cu-Einkristallen besteht jedoch in ihrer enormen Weichheit, was sie für die Vielzahl an notwendigen Charakterisierungsmessungen, zu denen die Proben mechanischen Belastungen und starken Temperaturunterschieden ausgesetzt werden, völlig ungeeignet macht.
Als Alternative dazu wurde schließlich Magnesiumoxid (MgO) verwendet, da es sowohl mechanisch robust und leicht verfügbar ist, andererseits aber auch eine passende kubische Struktur und eine nicht zu stark von FeMn abweichende Gitterkonstante von $a_{MgO} = 0,421\ \mathrm{nm}$ aufweist. Die unterschiedlichen Gitterkonstanten und die isolierenden Eigenschaften dieses Substrates bringen jedoch weitere Probleme mit sich, deren Lösung im Folgenden beschrieben werden soll.
Da ein direktes Aufwachsen von FeMn auf MgO nicht zur Ausbildung einer stabilen antiferromagnetischen Ordnung führt, ist der Einsatz einer Cu-Pufferschicht notwendig [110, 111]. Das Wachstum von Cu auf MgO läuft im Stranski-Krastanov Modus ab (siehe Abbildung 4-1) und zeigt darum einen stark ausgeprägten Inselcharakter [29, 112, 113]. Darüber hinaus zeigt Cu nur eine schwache Wechselwirkung mit MgO, was sich in einem hohen Desorptionskoeffizienten beim Bedampfen des Substrats äußert [114].
Da ein Inselwachstum der Cu-Schicht zu einer sehr hohen Rauigkeit und somit auch zu einer undefinierten Grenzfläche führen würde, ist der Einsatz einer weiteren Pufferschicht notwendig. Als geeignetes Material stellt sich Pt heraus, da es auf MgO in glatten Schichten mit einer temperaturabhängi-

gen kristallinen Orientierung aufwächst [115]. Der vollständige Übergang von der (111)-Orientierung zur (100)-Orientierung geschieht bei etwa 950 K und bietet die Möglichkeit, das FeMn/Co-System in diesen beiden Strukturen herzustellen und zu charakterisieren.

Ein Schema des kompletten Schichtstapels nach Abschluss des Präparationsprozesses unter Angabe der einzelnen Schichtdicken ist vorab in Abbildung 6-1 dargestellt. Die laterale Ausdehnung der Proben betrug während der Probenpräparation 10x10 mm, für die späteren Messungen wurden die Proben auf eine Fläche von 5x5 mm zurechtgeschnitten.

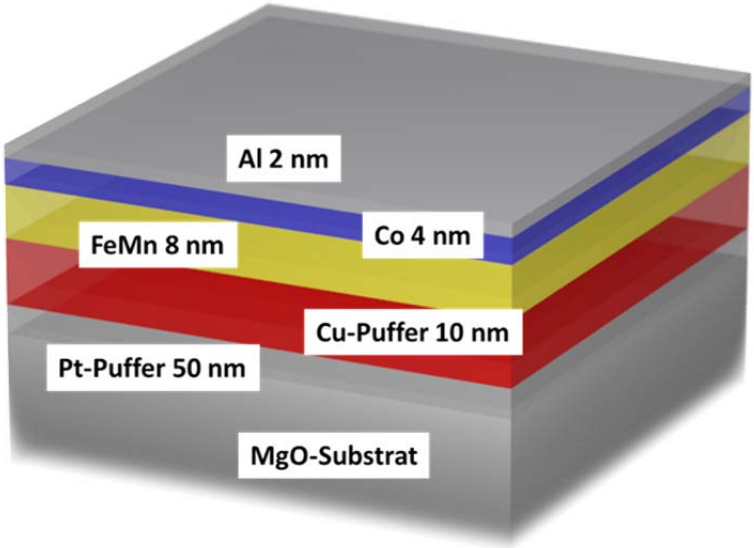

Abbildung 6-1: Kompletter Schichtstapel mit Angabe der Schichtdicken des hergestellten FeMn/Co-Probensystems. Die Schichtdicken wurden für beide hergestellten Probensysteme mit unterschiedlicher Kristallorientierung identisch gewählt, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Co-Schicht ist dünn genug, um in den in Kapitel 6.3 gezeigten Röntgenabsorptionsmessungen ein ausreichendes Signal von der Grenzfläche zwischen Antiferromagnet und Ferromagnet zuzulassen. Reproduziert aus [109].

Pt-Schichten:

Da die Pt-Schichten aufgrund der begrenzten Verdampferplätze nicht in der MBE aufgedampft werden können, musste die Schichtherstellung in einer Ionenstrahlsputteranlage geschehen, die sich im gleichen Labor befindet und bei einem Basisdruck von $\left[10^{-8}\ \mathrm{mbar}\right]$ betrieben wird (siehe Kapitel 4.1.3).

Vor Beginn der Schichtherstellung wurden die Substrate mehrfach im Ultraschallbad unter Verwendung von Aceton und Isopropanol gereinigt, um verbleibende Verschmutzungen zu entfernen.

Die Reinigung der Substrate in der Kammer geschah ebenso wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, durch wechselndes Ausheizen bei 970 K und anschließendem Reinigungssputtern. Anschließend da-

ran folgte die Deposition der Schichten. Die Dicke der Pt-Lagen wurde zu 50 nm gewählt, die Sputterrate betrug in etwa 0,1 nm/s. Um die gewünschten Eigenschaften zu erreichen, wurden die Substrate während des Präparationsvorganges der nominell (100)-orientierten Pt-Schichten auf Temperaturen von 950 K erhitzt, während andere Pt-Schichten bei 650 K hergestellt wurden, um eine (111)-Orientierung zu erzielen. Die (100)-orientierten Proben sollen in der Folge als ***HTPt (HochTemperaturPt)*** bezeichnet werden, die (111)-orientierten Proben erhalten die Abkürzung ***NTPt (NiedrigTemperaturPt)***.

Im dazwischenliegenden Temperaturbereich stellt sich für die gesputterte Platinschicht eine Mischphase zwischen beiden Orientierungen ein, die zu erhöhter Unordnung im kristallinen Gefüge führt. Innerhalb dieses Kapitels soll aus diesem Grund auf dieses System nicht weiter eingegangen werden, ein auf einer solchen Pt-Schicht basierendes System soll allerdings später bezüglich des Einflusses der Cu-Dicke auf den Exchange-Bias (Kapitel 6.2.2) untersucht werden. Außerdem wurden daran auch Röntgenabsorptionsmessungen durchgeführt, um den Einfluss der unterschiedlich dicken Kupferschicht auf das Verhalten der unkompensierten Magnetisierung in FeMn/Co-Exchange-Bias Systemen zu untersuchen (Abschnitt 6.3.7). Diese Probe soll in der Folge als MTPt-System bezeichnet werden.

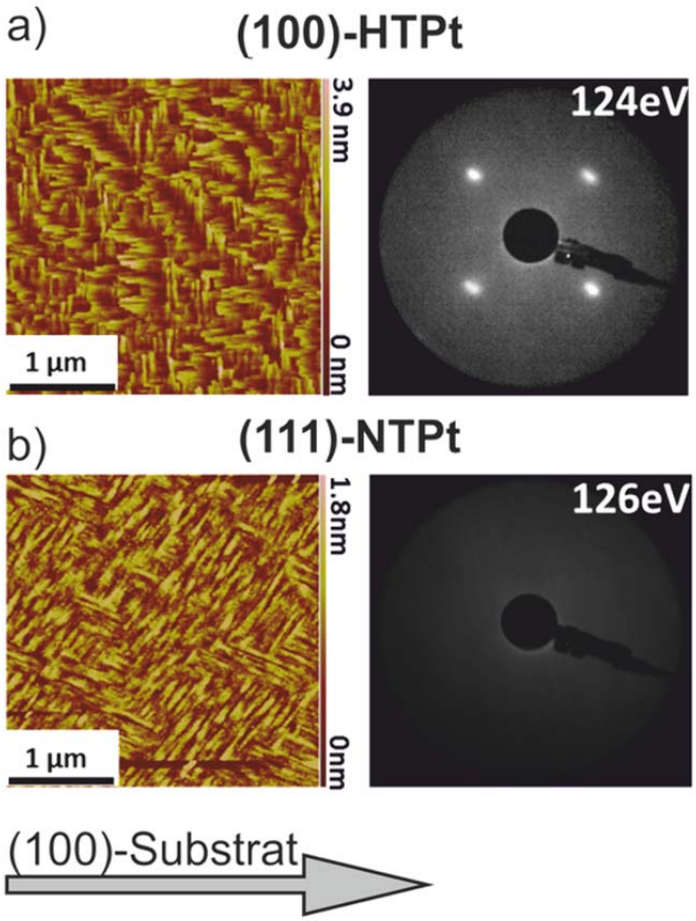

Abbildung 6-2: AFM und LEED Aufnahmen von Pt-Oberflächen in den zwei verschiedenen Kristallorientierungen. a) zeigt die (100)-orientierte Schicht (HTPt), b) die (111)-orientierte Schicht (NTPt). Während im Falle des HTPt-Probensystems eine parallel zur Kristallorientierung des Substrates ausgerichtete Inselstruktur vorliegt, sind die Inseln im Falle des (111)-orientierten NTPt-Systems diagonal zur (100)-Orientierung des Substrates ausgerichtet. Das LEED-Bild des NTPt-Systems zeigt lediglich diffuse Streuung, da die Kristallitgröße unterhalb der Kohärenzlänge der Elektronen liegt. Reproduziert aus [109].

Nach Beendigung des Sputtervorgangs wurden die Pt-Schichten zunächst außerhalb der Vakuumkammer mittels Rasterkraftmikroskopie auf Oberflächenrauigkeit und -struktur charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind jeweils auf der linken Seite von Abbildung 6-2 a) und b) zu sehen und zeigen die Oberflächen der Pt-Schichten in beiden hergestellten Orientierungen. Die HTPt-Schichten in a) weisen eine relativ flache Inselstruktur (die RMS-Rauigkeit beträgt circa 0,5 nm) parallel zu den [10]-Richtungen des Substrates auf, während die Inseln im Falle einer (111)-Orientierung entlang der Diagonalen des Substrates, also der [11]-Richtungen, verlaufen und eine noch geringere Rauigkeit aufweisen (siehe Abbildung 6-2 b), die RMS-Rauigkeit beträgt ca. 0,3 nm).

Nach den AFM-Untersuchungen wurde die Probenpräparation in der MBE fortgesetzt, wo die Pt-Lagen zunächst durch mehrstündiges Ausheizen gereinigt wurden. Die Temperatur betrug hierbei bei den HTPt-Schichten etwa 770 K, während bei den NTPt-Schichten eine niedrigere Temperatur von 650 K gewählt wurde, um eine mögliche Änderung der Kristallorientierung zu verhindern.

Bevor mit dem Aufdampfen der auf das Pt folgenden Cu-Schicht begonnen wurde, wurde zum Nachweis der Kristallorientierung die Oberfläche des Pt mittels LEED untersucht. Hierbei zeigte sich für das HTPt-Probensystem ein deutliches Interferenzmuster bei 126 eV, durch das die gewünschte (100)-Orientierung an der Oberfläche eindeutig nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung 6-2 a), rechte Seite).

Die Pt-Schicht in nomineller (111)-Orientierung erzeugte hingegen keinerlei Interferenzmuster der reflektierten Elektronen, stattdessen konnte lediglich eine diffuse Streuung beobachtet werden (siehe auch Abbildung 6-2 b), rechtes Bild). Da in später durchgeführten XRD-Messungen eine (111)-Orientierung dieser Schicht festgestellt werden konnte, deutet diese Beobachtung darauf hin, dass die Kristallitgröße der Pt-Schicht unter der Kohärenzlänge der verwendeten Elektronen, also unterhalb von 10 nm, liegt.

Cu-Schichten:

Der Herstellungsprozess in der MBE wurde mit einer 10 nm dicken Kupferschicht begonnen, die als Pufferschicht für die darauffolgende FeMn-Lage dienen und deren Wachstum in der antiferromagnetischen γ-Phase [116-118] stimulieren sollte. Die Wachstumsrate für alle in der MBE hergestellten Schichten lag, wie mit Hilfe eines Schwingquarzes bestimmt wurde, in der Größenordnung von 0,1 nm/min. Der Herstellungsprozess fand für das HTPt-System bei Raumtemperatur statt, für das NTPt-System konnte die besten kristallinen Eigenschaften für Temperaturen von 90 K erzielt werden (siehe Abbildung 6-5).

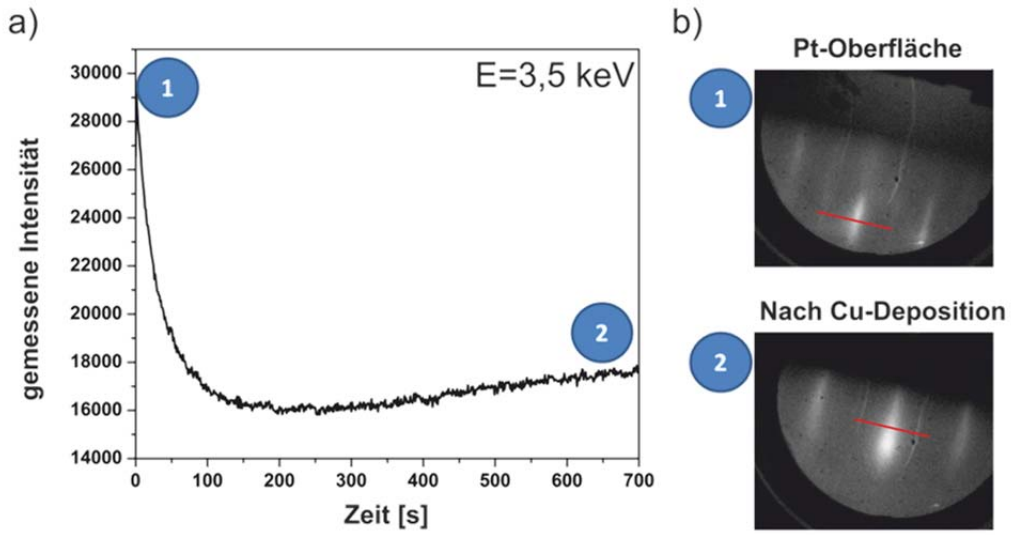

Abbildung 6-3: a) Reflektierte MEED-Intensität bei Wachstum einer Kupferschicht auf Pt. Die aufgetragene Zeit entspricht etwa dem Wachstum von drei Monolagen. b) MEED-Reflexe der Pt-Oberfläche vor der Cu-Deposition sowie der Cu-Oberfläche nach Aufdampfen und zusätzlichem Tempern. Die Schärfe der Reflexe nimmt mit dem Aufwachsen der Cu-Lage ab, ein Indikator für erhöhte Oberflächenrauigkeit. Die Zahlen in den blauen Kreisen geben die zeitlichen Positionen der MEED-Aufnahmen wieder, die roten Linien in b) zeigen den Ort der in Abbildung 6-4 extrahierten Linienprofile. Reproduziert aus [109].

Abbildung 6-3 a) zeigt den zeitlichen Verlauf der MEED-Intensität nach Beginn der Cu-Deposition, die mit einem selbst konstruierten Aufbau gemessen wurde (siehe dazu auch Abschnitt 4.1.5). Nach einem steilen Intensitätsabfall zu Beginn des Prozesses ist für fortschreitende Zeiten wieder eine leichte Zunahme der reflektierten Intensität zu beobachten. Dies lässt den Rückschluss zu, dass der Wachstumsprozess trotz des Pt-Puffers im Stranski-Krastanov Modus verläuft (siehe Kapitel 4.1.1). Das anfängliche Absinken ist durch die Bildung von Kondensationskeimen und Inseln zu erklären, deren Zwischenräume sich nach kurzer Zeit und Abschluss der ersten Monolage zu füllen beginnen. Die MEED-Bilder in Abbildung 6-3 b) zeigen ebenfalls die Zunahme der Rauigkeit nach der Cu-Deposition. Die im oberen Teil erkennbaren, an einer (100)-Pt-Oberfläche erzeugten Reflexe sind schärfer als die Cu-Reflexe im unteren Teil. Abbildung 6-4 zeigt die extrahierten Linienprofile aus Abbildung 6-3 b) mit normierter Maximalintensität. Der Pt-Reflex ist etwas schmaler als der entsprechende Reflex der Cu-Lage, was die Zunahme der Rauigkeit nach erfolgter Schichtdeposition bestätigt.

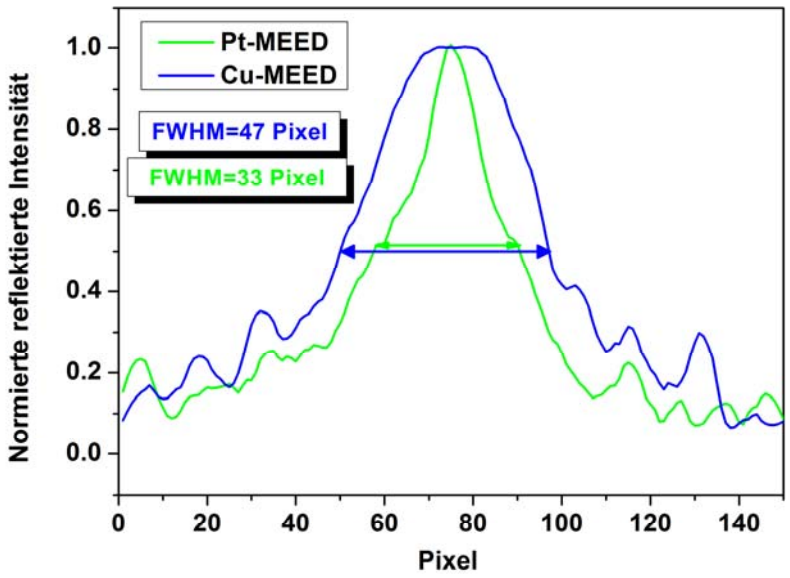

Abbildung 6-4: Vergleich von MEED-Linienprofilen extrahiert aus den Aufnahmen in Abbildung 6-3 b). Die grüne Kurve zeigt das Linienprofil über den Hauptreflex der Pt-Schicht, die blaue Linie das Äquivalent über den Hauptreflex der Cu-Schicht. Die Verbreiterung des Cu-Peaks gegenüber dem Pt-Peak wird von der geringfügig höheren Rauigkeit der Cu-Schicht verursacht.

Untersuchungen der Kristallstruktur des Cu mittels LEED zeigen einen starken Einfluss der unterliegenden Pt-Schicht. Im Falle der HTPt-Proben nimmt das Kupfer die vierzählige Struktur des unterliegenden Platins an. Wie in Abbildung 6-5 a) zu sehen, ist es möglich, die Kristallinität der Cu-Schicht durch Erhitzen zu verbessern. Nach zwei Stunden bei 550 K zeigte das LEED-Bild der Probe deutlich schärfere Reflexe in vierzähliger Symmetrie als es vor dem Tempern der Fall war.

Im Gegensatz dazu offenbarten die NTPt-Proben ein gänzlich anderes Verhalten. Obwohl die Pt-Schicht im LEED-Experiment nur diffuse Streuung zeigte, konnte für Substrattemperaturen um 90 K, also durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff, ein geordnetes Interferenzmuster der Cu-Schicht erzielt werden. Die solchermaßen aufgedampfte Cu-Schicht weist dabei eine zwölfzählige Symmetrie auf (Abbildung 6-5 b)), die folgendermaßen erklärt werden kann:

Da die (111)-orientierten Schichten verkippt zu den [100]-Richtungen des Substrates aufwachsen, entstehen zwei energetisch äquivalente Oberflächengitter, die jeweils eine sechszählige Symmetrie aufweisen, jedoch zueinander um 90° verdreht sind. Dies führt zu der beobachteten zwölfzähligen Symmetrie, die auch bereits in anderen Arbeiten beschrieben wurde [70].

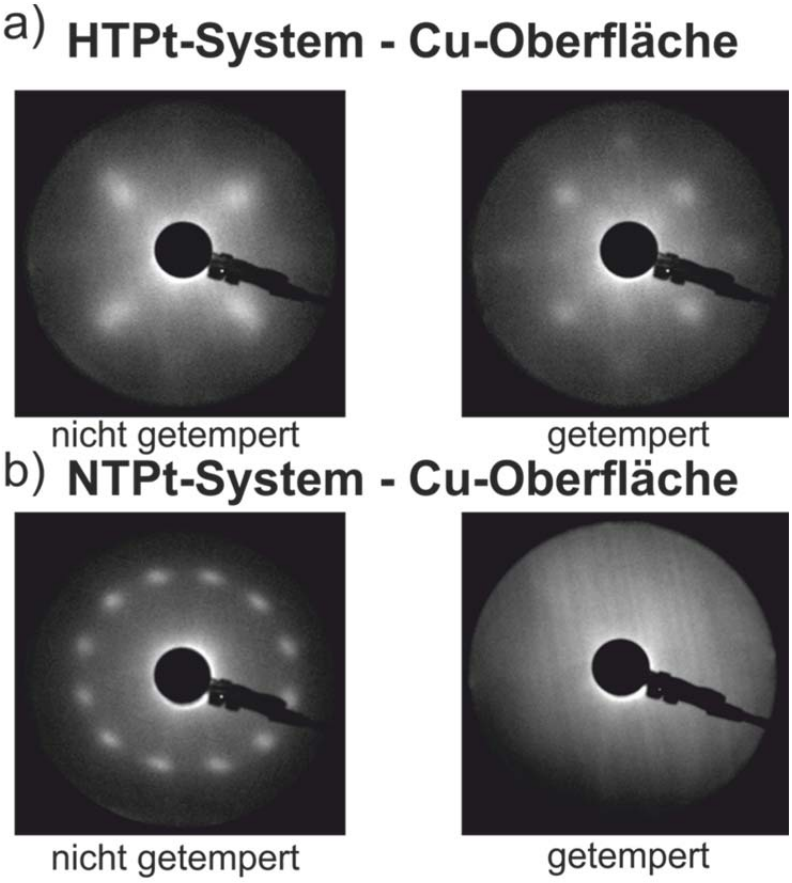

Abbildung 6-5: Einfluss des Temperns der Cu-Schicht. a) Das (100)-orientierte Probensystem zeigt eine deutliche Verbesserung der Kristallstruktur. b) Im Falle der bei 90 K aufgedampften Cu-Schicht auf (111)-orientiertem Pt zerstört das Heizen die kristalline Ordnung der Oberflächenstruktur und sorgt dadurch für ein Verschwinden der Reflexe. Reproduziert aus [109].

Es zeigt sich, dass die 12-zählige (111)-Struktur des Kupfers sehr empfindlich gegen ein Heizen der Probe ist. Das beobachtete Interferenzmuster verschwindet bereits nach zwei Stunden bei Temperaturen von 450 K (siehe Abbildung 6-5). Aus diesem Grund wurde für die gezeigten NTPt-Proben zu Gunsten einer optimierten Kristallstruktur auf ein Tempern verzichtet.

Um etwaige Verunreinigungen der Proben auszuschließen, wurden XPS-Untersuchungen der Cu-Schicht durchgeführt. Bei diesen wurden keinerlei Kontaminationen durch andere Elemente nachgewiesen (Abbildung 6-6).

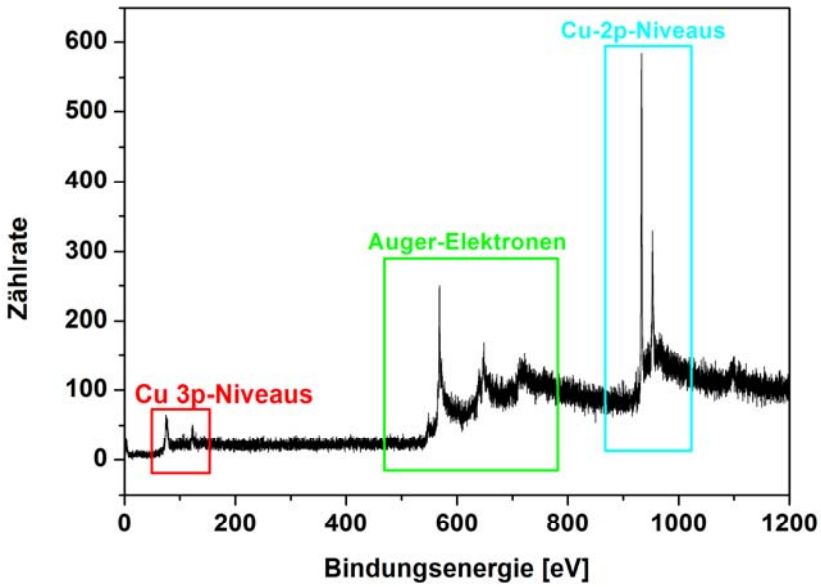

Abbildung 6-6: XPS-Messung einer unbedeckten Cu-Schicht, es sind keine Verunreinigungen erkennbar. Die ursprünglichen Atomniveaus der detektierten Photoelektronen sind in der Abbildung angegeben, Anregungen aus der 2p-Schale sind türkisfarben umrandet, Anregungen aus den 3p-Niveaus in rot. Die grün umrandeten Peaks zwischen 550 eV und 720 eV stammen von Auger-Prozessen, die ebenfalls durch die Anregung der Photoelektronen verursacht werden.

FeMn-Schichten:

Auf die Kupferschichten wurden nun durch Koevaporation aus zwei Verdampfern die antiferromagnetischen FeMn-Schichten abgeschieden. Für beide Probensysteme geschah dieser Vorgang bei Raumtemperatur. Die Schichtdicke wurde für diese Lage zu 8 nm gewählt, da bei dieser Dicke optimale Eigenschaften für die später durchgeführten Röntgenabsorptionsmessungen zu erwarten sind [119].

Im Falle der (100)-orientierten Proben wurde die kristalline Orientierung der Unterlage auch von der FeMn-Schicht übernommen. Dies ist an den immer noch deutlichen, wenn auch gegenüber den Messungen an Cu etwas verschmierteren LEED-Reflexen in Abbildung 6-7 sichtbar.

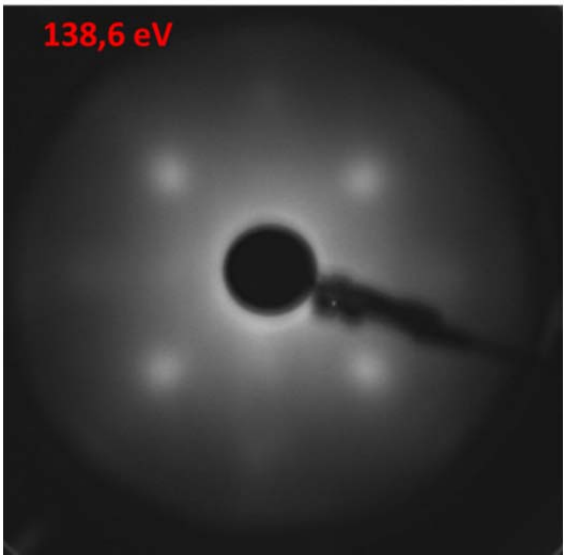

Abbildung 6-7: LEED-Bild einer (100)-orientierten FeMn Schicht bei einer Elektronenenergie von 138,6 eV. Die Kristallorientierung ist immer noch klar erkennbar (vgl. mit Abbildung 6-8 a)). Die FeMn-Oberfläche des (111)-orientierten NTPt-Systems zeigt lediglich ein diffuses LEED-Bild und wird hier nicht gezeigt.

LEED-Messungen an den (111)-orientierten Proben ergaben keinerlei Interferenzmuster. Das zwölfzählige, von vier (111)-orientierten Untergittern verursachte Muster der Cu-Oberfläche konnte auch bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff nicht reproduziert werden. Die Kristallitgröße an der FeMn-Oberfläche in diesem System liegt somit unterhalb der Kohärenzlänge der verwendeten Elektronen, welche etwa 10 nm beträgt.

Um eine Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften durch Interdiffusion zu vermeiden, wurde für die FeMn-Schichten beider Probensysteme bewusst auf ein Tempern verzichtet.

Ein kritischer Punkt bei der Herstellung von Legierungen mittels MBE ist stets die Zusammensetzung der durch Koevaporation hergestellten Schichten. Im Falle von FeMn ist eine Formation der antiferromagnetischen γ-Phase in fcc-Struktur für Anteile von Mn im Bereich zwischen 30 und 60 Atomprozent zu erwarten (siehe Abbildung 6-8 a) und [117]), die theoretisch in mehreren, energetisch nahezu äquivalenten Spinstrukturen auftreten kann (Abbildung 6-8 b) und [118]). Die einzelnen Fe- und Mn-Atome sitzen hierbei auf beliebigen Gitterplätzen [118, 120].

Neuere Untersuchungen weisen dabei auf eine leichte Bevorzugung der 3Q-Struktur (Abbildung 6-8 b)) hin, ein detaillierter Überblick über zahlreiche Messungen und Rechnungen zu diesem Thema findet sich in [118].

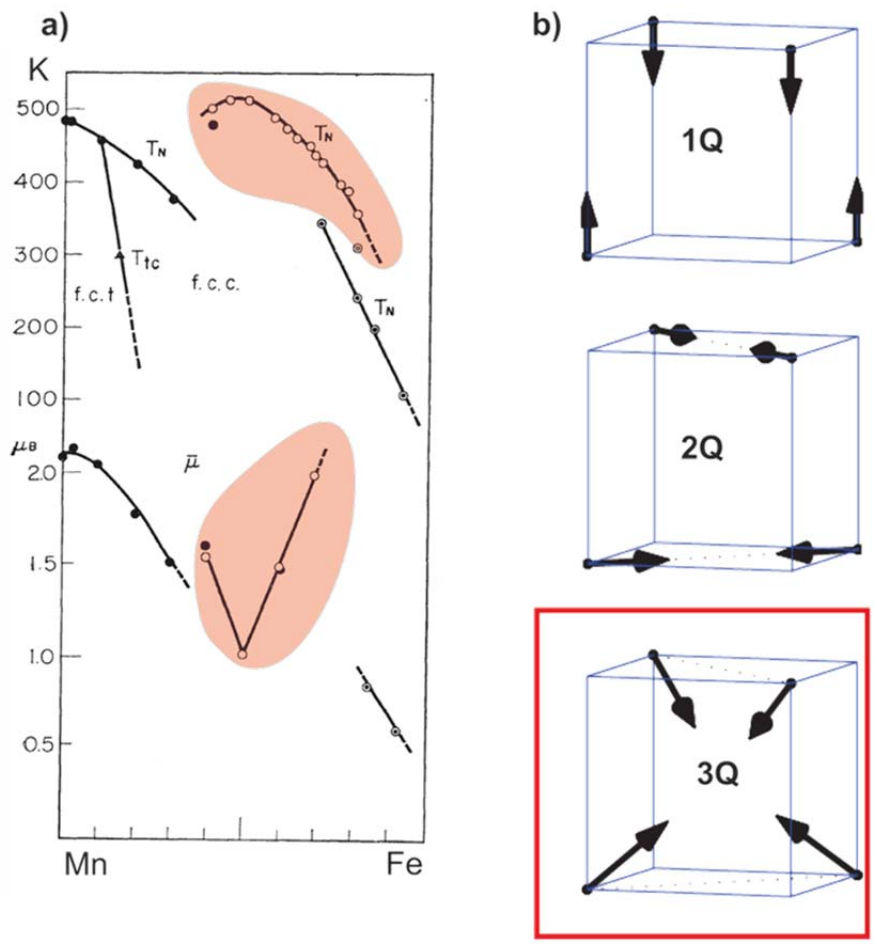

Abbildung 6-8: a) Magnetisches Phasendiagramm von FeMn [117]. Die antiferromagnetische γ-FeMn-Konfiguration tritt etwa in einem Bereich der Mn-Konzentration von 30 bis 60 Atomprozent auf. Die Néel-Temperaturen und magnetische Momente der γ-Phase in a) sind rot markiert. b) Mögliche Spinstrukturen von γ-FeMn [118]. Oben: 1Q, Mitte: 2Q, Unten: 3Q). Da in [118] die 3Q-Konfiguration als die energetisch günstigste bestimmt wurde, wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass die FeMn-Lage in dieser Struktur vorliegt.

Zur Überprüfung der genauen Zusammensetzung der FeMn-Schicht wurden XPS-Messungen mit Röntgenstrahlen der Energie 1486,6 eV, erzeugt mit einer Al-Anode an der Al-K_α-Linie, durchgeführt. Ein Beispiel eines solchen Spektrums ist in Abbildung 6-9 gezeigt.

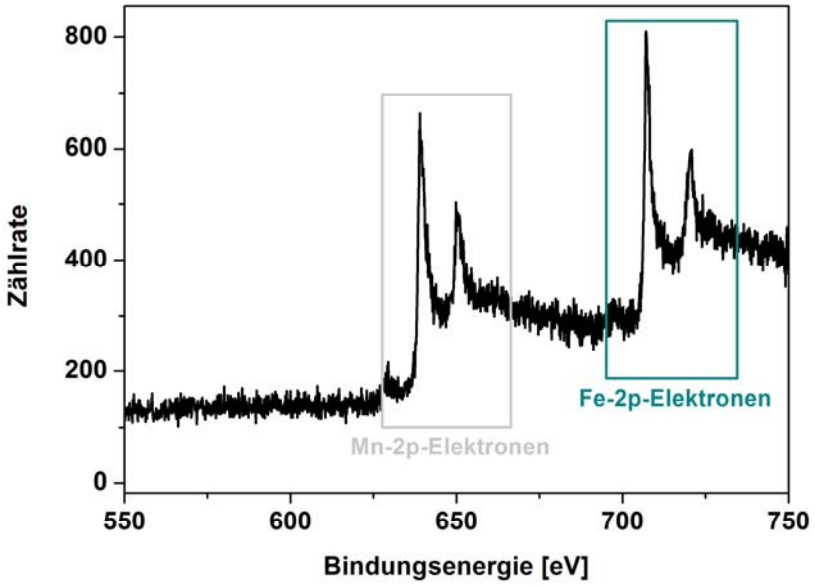

Abbildung 6-9: XPS-Messung an einer FeMn-Schicht, reproduziert aus [109]. Die genaue Schichtzusammensetzung kann nach der Shirley-Methode [33] mit anschließender Integration der Peaks ermittelt werden. Die Fläche unter den resonanten Mn-Photoemissionslinien (grau umrandet) ist nahezu identisch zu der Fläche unter den Photoemissionslinien des Eisens (blau umrandet).

Die genaue Zusammensetzung der Legierung wurde durch das Abziehen des Untergrundes nach der Shirley-Methode [33] und anschließende Integration der elementspezifischen Peaks bestimmt und ergibt für das gezeigte Beispiel in Abbildung 6-9 wie auch für alle anderen verwendeten Proben (sofern nicht explizit anders erwähnt) eine nahezu ausgewogene Verteilung beider Elemente. In dem gezeigten Beispiel sind $49 \pm 1\,\%$ Mn und $51 \pm 1\,\%$ Fe enthalten. Die ausgeglichene Verteilung beider Elemente befindet sich nach dem magnetischen Phasendiagramm (Abbildung 6-8) deutlich im Bereich der γ-Phase des FeMn und besitzt nach [117] die höchste erreichbare Néel-Temperatur dieser antiferromagnetischen Legierung. Durch entsprechende Einstellung des Verdampferflusses lässt sich die Zusammensetzung der FeMn-Lage gezielt verändern, um beispielsweise andere Zustände des in Abbildung 6-8 a) gezeigten magnetischen Phasendiagramms zu erreichen. Eine derart manipulierte Probe soll später im Zuge der Röntgenabsorptionsmessungen besprochen werden (siehe Kapitel 6.3.6), wo der elementspezifische Einfluss der Stöchiometrie auf die magnetische Eigenschaften untersucht werden soll.

Co-Schichten:

Auf die Untersuchungen der FeMn-Schicht folgte das Abscheiden der ferromagnetischen Cobaltschicht. Deren Dicke wurde zu 4 nm gewählt, um einerseits für die später durchgeführten Messungen ein ausreichendes magnetisches Signal zu liefern, andererseits sollte wegen der reziproken Abhängigkeit des Exchange-Bias Feldes von der Schichtdicke des Ferromagneten diese Lage möglichst dünn

gehalten werden. Außerdem würde eine zu dicke Schicht wegen der geringen Elektronenaustrittslänge das TEY-Signal bei Röntgenabsorptionsmessungen zu weit herabsetzen, was zur Folge hätte, dass diese Messungen nicht mehr vernünftig auszuwerten wären (siehe Kapitel 5.3.7, 6.3.8).

Das Wachstum der Co-Schichten fand wiederum bei Raumtemperatur statt, hierbei stellte sich heraus, dass die (100)-Orientierung auch von Co übernommen wird, dessen übliche Kristallstruktur bei Raumtemperatur eigentlich hexagonal dichtgepackt ist, allerdings bei 670 K in eine kubisch-flächenzentrierte Form übergeht.

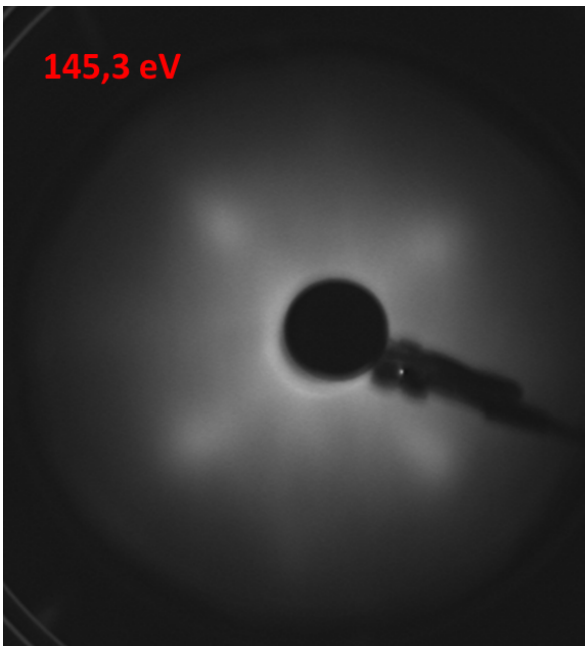

Abbildung 6-10: LEED-Aufnahme der Co-Schicht einer HTPt-Probe bei 145,3 eV. Die Gitterreflexe sind stärker verwaschen als bei den FeMn- und Cu-Oberflächen, die (100)-Struktur ist dennoch klar erkennbar. Im Falle des (111)-orientierten Probensystems war wiederum nur diffuse Streuung erkennbar (nicht gezeigt).

Die kubische Struktur erscheint stark verwaschen, ist aber dennoch gut erkennbar, was auf erhöhte Rauigkeit oder eine erniedrigte Korngröße in der Co-Schicht hindeutet.

Nach dem Aufwachsen der Co-Schicht auf die in (111)-Richtung orientierte Probe war bei LEED-Messungen kein Interferenzmuster sichtbar. Die Co-Schichten beider Probensysteme wurden ebenfalls nicht weiter getempert.

Al-Schichten als Oxidationsschutz:

Zum Abschluss der Probenpräparation wurde eine 2 nm dicke Schicht aus Aluminium aufgetragen. Diese Schicht dient als Oxidationsschutz, da sie nur oberflächlich oxidiert und damit den Rest der Probe vor einem Kontakt mit dem Luftsauerstoff schützt [121]. Nach Exposition der Proben an die Raumluft war in anschließenden XPS-Messungen keine Veränderung des Co-Signals zu erkennen (Abbildung 6-11), auch in mehreren Messzeiten am Synchrotron (siehe die Messungen in Kapitel 6.3) konnten keine oxidativen Veränderung der Spektren festgestellt werden.

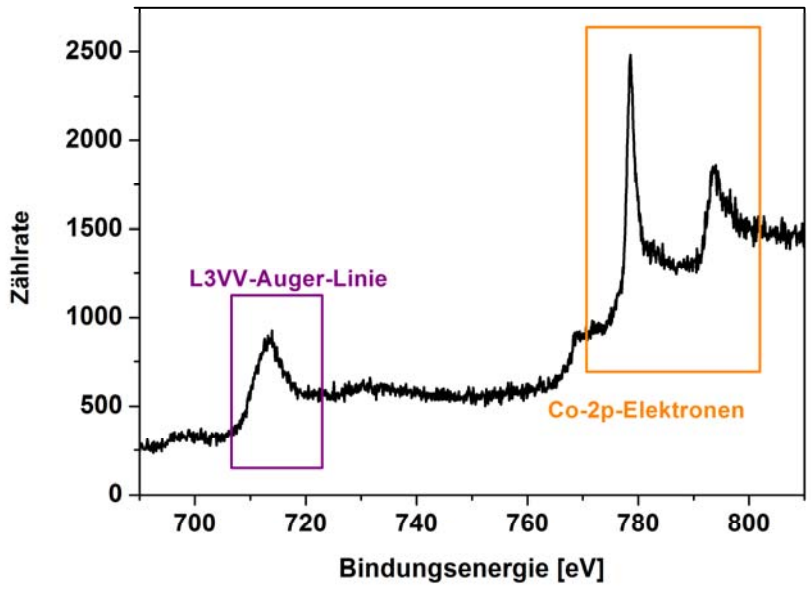

Abbildung 6-11: Exemplarisches XPS-Spektrum nach Exposition einer Probe an die Raumluft. Es ist kein Zeichen einer Oxidation erkennbar, die sich in einer Schulterstruktur der Co-Emissionslinien äußern würde. Aufgrund der geringen Austrittslänge der Elektronen sind im gezeigten Ausschnitt des Spektrums nur die Co-Photoemissionslinien erkennbar. Die Linien der obenliegenden Al-Schicht sind außerhalb des dargestellten Energiebereichs zu finden.

Feldkühlprozess:

Nach Entnahme der Proben aus der Vakuumumgebung wurden diese zur Induktion des Exchange-Bias zuerst einem Feldkühlprozess unterzogen. Wie in Abbildung 6-8 zu sehen ist, beträgt die Néel-Temperatur einer FeMn-Volumenprobe maximal etwa 490 K. Es ist zwar davon auszugehen, dass die Néel-Temperatur eines Dünnschichtsystems unter diesem Wert liegt [122], sicherheitshalber wurde die Probe jedoch für eine kurze Zeit auf 470 K aufgeheizt und anschließend in einem von SmCo-Permanentmagneten erzeugten Magnetfeld von etwa 0,3 T feldgekühlt. Um den Abkühlvorgang zu beschleunigen und damit die Diffusion innerhalb der einzelnen Schichten zu reduzieren, wurde nach dem Erreichen der gewünschten Temperatur flüssiger Stickstoff in den Manipulator eingeleitet. Verschiedene Hysteresemessungen (siehe z.B. Abbildung 6-21) zeigten eine deutliche unidirektionale Anisotropie des ferromagnetischen Verhaltens und somit die Wirksamkeit der verwendeten Feldkühlprozedur.

6.1.2. Temperaturabhängige Schichtherstellung, Einfluss auf die Probenstruktur

In Kapitel 4.1.1 wurde bereits auf die Struktur dünner Filme und ihr temperaturabhängiges Kristallwachstum eingegangen. Abbildung 6-12 zeigt sowohl Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen als auch AFM-Bilder der Oberfläche einer Probe, bei der Kupfer bei einer Temperatur von 520 K auf eine

(100)-orientierte Platinschicht aufgedampft wurde. Diese Temperatur liegt für Kupfer im für epitaktisches Wachstum nominell optimalen Bereich, der durch (4.13) gegeben ist. Wie auf den Mikroskopieaufnahmen deutlich zu sehen ist, entwickelt sich für eine erhöhte Substrattemperatur eine hohe Mobilität der Oberflächenatome, die zu einem stark ausgeprägten Wachstum ausgedehnter kubischer Inseln führt. Die Höhe dieser Inseln beträgt mehrere Monolagen. Diese Proben eignen sich wegen ihrer hohen Rauigkeit nicht für grenzflächenspezifische Messungen. Aus diesem Grund wurden sämtliche Präparationsschritte maximal bei Raumtemperatur durchgeführt.

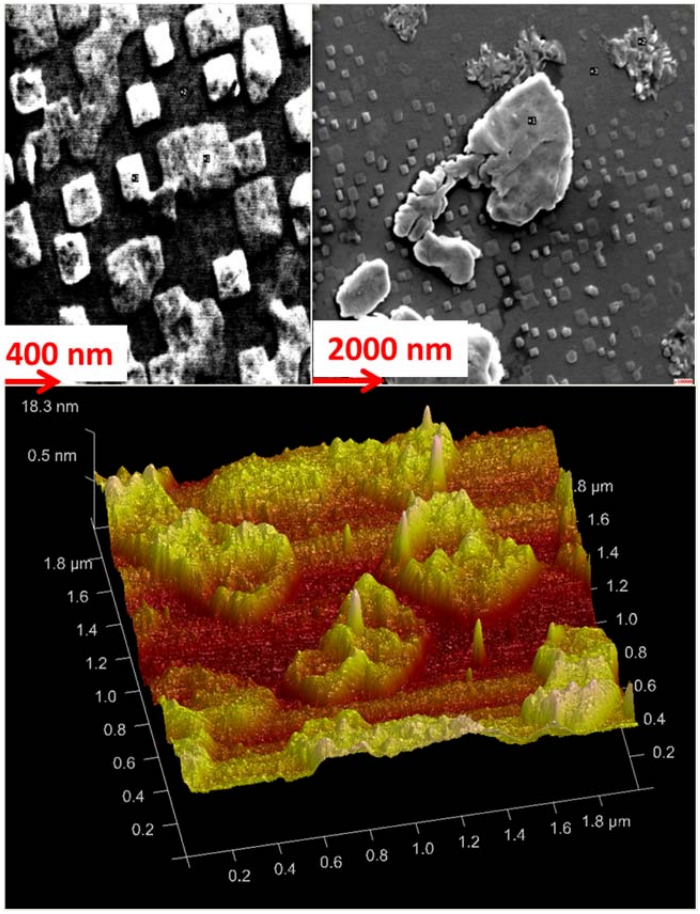

Abbildung 6-12: Oberfläche einer Probe, deren Kupferschicht bei 500 K hergestellt wurde. Die erhöhte Temperatur beim Depositionsprozess führt zu einer deutlich erkennbaren rechteckigen Inselstruktur und folgt der kubischen Ordnung des MgO-Substrates. Die oberen Bilder zeigen Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen in verschiedenen Auflösungen, die flockenartigen Strukturen in der oberen rechten Aufnahme sind Verunreinigungen durch Leitsilber. Das untere Bild zeigt eine AFM Aufnahme der gleichen Probe. Die Kantenlänge der Inseln beträgt ca. 400 nm, ihre Höhe beträgt über 10 nm und liegt damit über der nominellen Dicke der Cu-Schicht.

Eine Untersuchung des Probenquerschnittes mittels Transmissionselektronenmikroskopie unter der Verwendung von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), die am Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie durchgeführt wurde, bestätigt die Entstehung der Inseln durch die Koaleszenz von Kupferatomen während des Bedampfens. Die beiden in Abbildung 6-13 gezeigten Querschnitte

bilden einmal das Probenprofil auf einer Insel und einmal neben einer Insel ab. Während im Bereich der Insel ein deutliches Cu-Signal erscheint (blauer Pfeil, blau gerahmtes Diagramm), so ist für den Bereich daneben kaum ein kupferspezifisches Signal detektierbar.

Die scheinbare Verbreiterung der Eisen- und Manganverteilungen entsteht durch die höhere Punktdichte der Messung abseits der Insel.

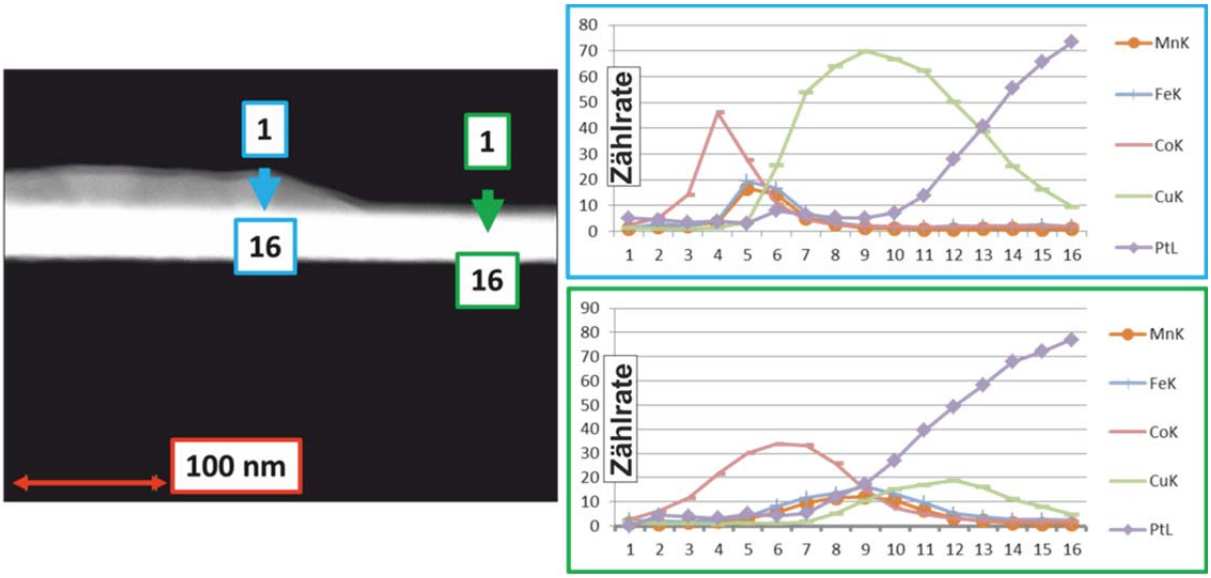

Abbildung 6-13: TEM-EDX Querschnitte durch eine Probe mit rechteckiger Inselstruktur. Wie durch diese Messungen gezeigt wird, ist die Koaleszenz von Kupferatomen auf der erhitzten Oberfläche die Ursache der Inselbildung. Die Zahlen in den farbig umrandeten Kästen geben den Index der Einzelmessungen an, diese wurden von oben nach unten in 16 Einzelschritten ausgeführt. Die durch den blauen Pfeil gekennzeichnete Messserie auf einer Insel zeigt ein klar ausgeprägtes Signal der Cu-Schicht. Die Messung neben der Insel (grün) zeigt kaum Beiträge von Cu. Die scheinbare Verbreiterung der Eisen- und Manganverteilungen entsteht durch die höhere Punktdichte der Messung abseits der Insel.

Vergleicht man die Oberflächen von bei Raumtemperatur entstandenen Proben (Abbildung 6-14) mit denen in Abbildung 6-12 gezeigten, so fällt zunächst neben der Absenz der kubischen Inseln eine stark verringerte Rauigkeit auf. Die Oberflächen jener Proben ähneln im Falle der (100)-orientierten Schichten der Inselstruktur der reinen Platinlage (vgl. Abbildung 6-2). Für die (111)-orientierten Schichten bildet sich eine Struktur mit kleinen ungeordneten Inseln aus. Die gemessene RMS-Rauigkeit beträgt 0,44 nm für die HTPt-Probe. Für die Rauigkeit der NTPt-Probe wurde ein Wert von 0,78 nm erhalten.

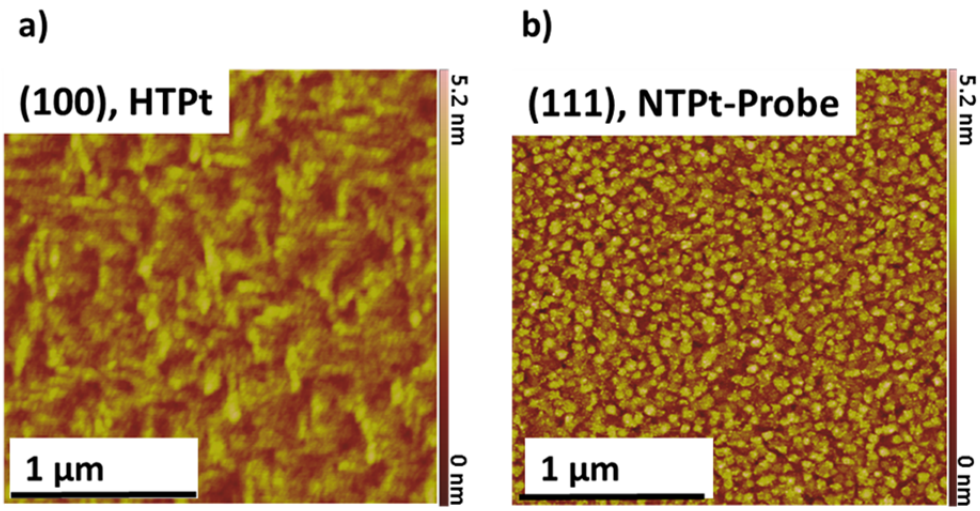

Abbildung 6-14: AFM-Bilder der Oberflächen einer (100)-orientierten Probe (a)) und einer (111)-orientierten Probe (b)). Die Inselstruktur der Pt-Pufferschicht bleibt für die (100)-orientierte Probe erhalten, während die Inselstruktur des (111)-orientierten Pt nicht erhalten bleibt und durch eine ungeordnete Verteilung kleinerer Inseln ersetzt wird. (vergleiche Abbildung 6-2) [109].

6.1.3. Untersuchungen der Kristallstruktur mittels Röntgendiffraktometrie

Da alle bisher genannten Methoden zur Strukturaufklärung auf der Streuung von Elektronen basieren und darum nur die Probenoberfläche charakterisieren, wurden ergänzend dazu Röntgendiffraktionsmessungen durchgeführt. Bei dieser Messmethode wird die Interferenz von Röntgenstrahlen ausgenutzt, die an den verschiedenen Kristallebenen gestreut werden. Deren winkelabhängige Intensität lässt Rückschlüsse auf Kristallstruktur und Gitterparameter im Probenvolumen zu. Ein Schema eines solchen Diffraktometers ist in Abbildung 6-15 dargestellt. Es wurden wiederum beide Probensysteme untersucht und verglichen.

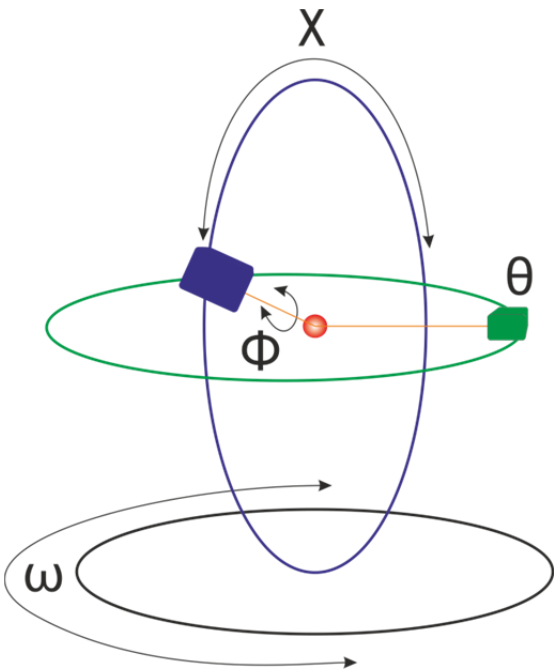

Abbildung 6-15: Schema eines Röntgendiffraktometers. Die Winkel ϕ, χ, θ und ω bezeichnen die vier möglichen Drehkreise der Probe (blau-violette Kreise) und des Detektors (grüner Kreis).

Der erste Schritt der Diffraktionsmessungen besteht im Auffinden der durch Interferenz an den Gitterebenen entstehenden Reflexe. Diese sind durch die Bragg-Beziehung

(6.1) $$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

gegeben und erlauben eine Bestimmung der Kristallorientierung. Man verwendet dazu θ-2θ-Messungen, in denen die spekular reflektierte Intensität gemessen wird, das Auftreten von Intensitätsmaxima kennzeichnet die Orientierung der in der Probe enthaltenen Gitterebenen. Abbildung 6-16 zeigt die θ-2θ-Messungen beider Probensysteme. Die hochintensiven Maxima bei $\theta = 43°$ stammen vom einkristallinen MgO-Substrat, die wesentlich niedrigeren Reflexe bei etwa $\theta = 40°$ beziehungsweise $\theta = 46°$ entstammen den aufgedampften Schichten und zeigen bereits deren unterschiedliche Orientierungen. Um weitere Informationen über die Struktur der Probe zu erhalten, wurden sogenannte *„Rocking-Scans“* durchgeführt. Diese erhält man durch Fixieren des Detektorwinkels in der Position 2θ der in Abbildung 6-16 erhaltenen Reflexe und Variation der Probenposition um θ. Diese Rocking-Scans liefern Hinweise auf die Probentextur, d.h. die Einheitlichkeit der Ausrichtung der einzelnen Kristallite. Ein Vergleich der für beide Probensysteme erhaltenen Resultate ist in Abbildung 6-17 gezeigt.

Beide Proben zeigen ein einheitliches Auftreten nur einer Kristallorientierung und keine Vermischung der beiden und bestätigen somit die Resultate der oberflächensensitiven LEED-Messungen, in denen ebenfalls keine Vermischung beider Orientierungen gefunden werden konnte.

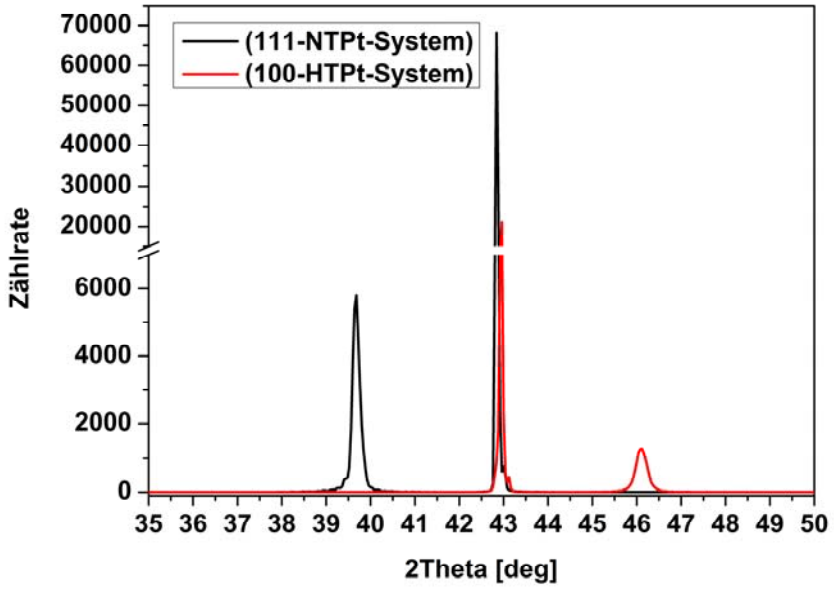

Abbildung 6-16: θ-2θ-Messungen der HTPt und NTPt-Probensysteme. Die (100)-Reflexe des MgO-Substrates sind gegenüber den Reflexen der Schicht stark überhöht und bei 42,8° zu finden. Die unterschiedlichen Höhen der (100)- bzw. (111)-Peaks wurden durch die unterschiedliche Zähldauer der Einzelmessungen beeinflusst.

Während die (100)-orientierte Probe eine für texturierte Epitaxie typische Struktur zeigt, also eine Verbreiterung des Reflexes gegenüber einer einkristallinen Struktur, weist die (111)-orientierte Probe einen aus einer breiten Basis herausragenden scharfen Peak auf.

Dieses Verhalten lässt sich über ein inkommensurates epitaktisches Wachstum im Falle der NTPt-Probe verstehen, die dadurch im Vergleich zur HTPt-Probe eine geringere Grenzflächenenergie und eine bessere Orientierung der einzelnen Kristallite aufweist, auch wenn deren Größe geringer ist als im Falle des HTPt-Systems. Da die Platinschicht der HTPt-Proben bei höheren Temperaturen aufgewachsen wurde, ist hier eine bessere Anpassung des Platingitters an das Kristallgitter des Substrats möglich, was allerdings zu erhöhten Spannungen und somit zu einer leichten Fehlausrichtung einzelner Kristallite führt. Die Tatsache, dass der Rocking-Scan der NTPt-Probe ebenfalls eine breite Basis besitzt, kann auf unterschiedliche kristalline Domänen mit einer tiefenabhängigen Größenverteilung zurückzuführen sein. Diese Theorie wird zum einen durch die an diesen Schichten erhaltenen, diffusen LEED-Bilder unterstützt (siehe Abbildung 6-2). Darüber hinaus wurde in anderen Studien des FeMn-Systems eine abnehmende Epitaxie der Schichten ab einer Schichtdicke von 4,5 nm gefunden, die auch beim Wachstum auf einkristallinen Substraten auftritt und in diesem Falle auch zur Verbreiterung des (111)-Rocking Scans führen könnte [119].

Um weitere strukturelle Informationen über die Proben zu erhalten, insbesondere bezüglich der Anordnungen der verschiedenen (111)-Untergitter im Raum, wurden weitere Messungen am Röntt-

gendiffraktometer, sogenannte ϕ-Scans, durchgeführt (siehe Abbildung 6-17). Hierbei wird die Probe, deren (111)-Oberfläche parallel zur Oberfläche liegt, so verkippt, dass eine andere Ebenenschar des Kristallgitters, hier die (200)-Ebenen, in der Streuebene liegt und die Bragg-Bedingung erfüllt. Die Häufigkeit und Form der auftretenden Interferenzen bei einer vollständigen Probenrotation lässt Rückschlüsse auf strukturelle Eigenschaften der Kristallstruktur zu. Bereits die LEED-Messungen an der (111)-orientierten Probe (siehe Abbildung 6-2 b)) zeigten eine zwölfzählige Symmetrie, hervorgerufen von zwei sechszähligen Oberflächenprojektionen verschiedener (111)-Untergitter.

Die volumensensitiven XRD-ϕ-Scans zeigen ebenfalls eine zwölfzählige Symmetrie und unterstützen diese Vorstellung. Innerhalb der gemessenen Maxima sind keine systematischen Unterschiede erkennbar, was Unterschiede der einzelnen Untergitter ausschließt. Da man für eine Rotation um die Normale der (111)-Ebene eigentlich eine dreizählige Symmetrie erwartet, kann das Ergebnis dieser Messung nur durch vier energetisch äquivalente, jeweils in der Oberflächenprojektion um 90° verdrehte, (111)-Untergitter erklärt werden. Um die relative Orientierung der Schicht zum Substrat zu überprüfen, wurden die an der Schicht durchgeführten Messungen mit ϕ-Scans der (111)-Ebenen des Substrates verglichen Diese wurden wie erwartet bei Winkeln $\phi = 45° + n \cdot 90°, n = 1, 2, 3, ...$ identifiziert, was einer relativen Winkelausrichtung von 15° zwischen den nächstliegenden Gittervektoren von Substrat und Schicht entspricht. Die Rotation des Kristallgitters der Schichtstruktur gegenüber dem Kristallgitter des Substrates entsteht durch die unterschiedlichen Geometrien und Gitterkonstanten und reduziert die Grenzflächenenergie, was schließlich zu erhöhter Epitaxie der Schichtstruktur führt, wie in Abbildung 6-17 gezeigt wird.

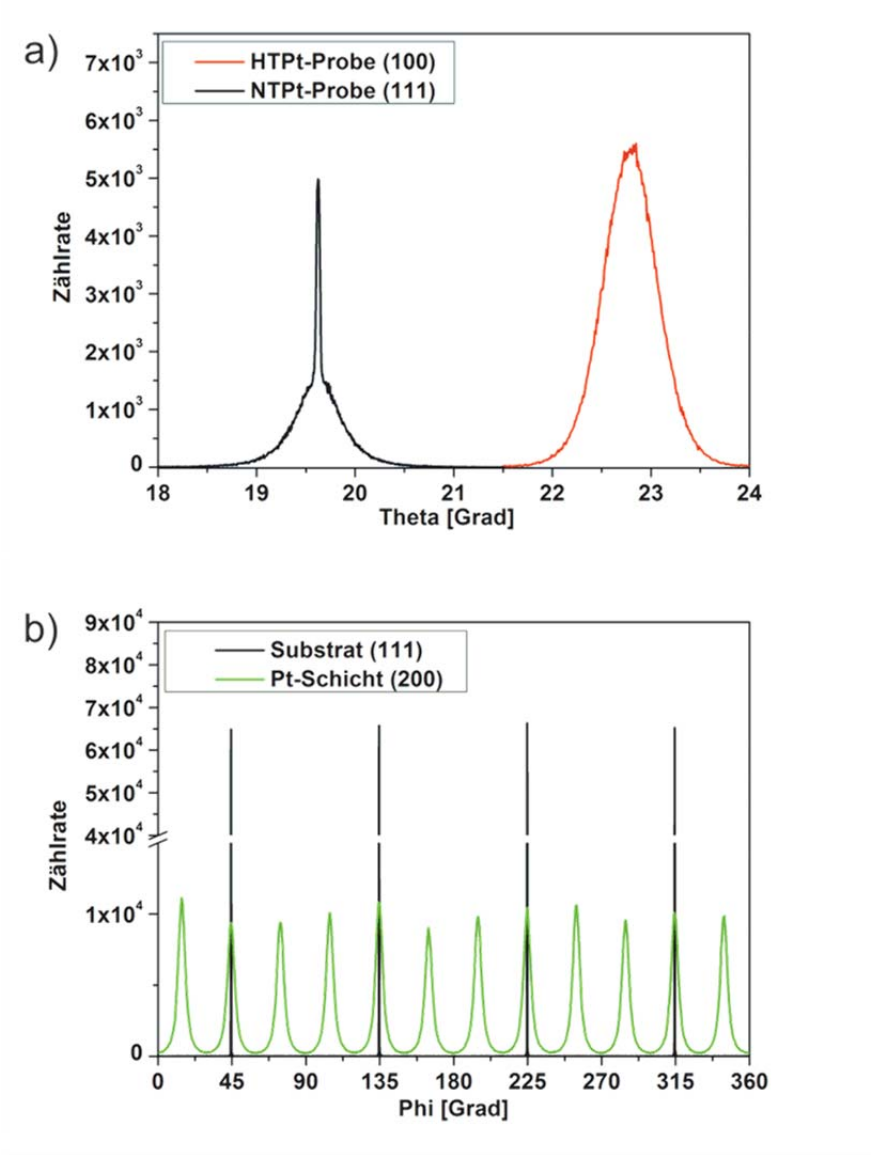

Abbildung 6-17: a) Rocking Scans und ϕ-Scans beider Probentypen. Das Zentrum des (111)-Peaks ist äußerst scharf und weist auf einen hohen Epitaxiegrad der untersuchten Probe hin. Der breitere Rocking-Scan der (100)-Probe wird durch die stärkere Gitteranpassung verursacht, die zu einer erhöhten Grenzflächenenergie führt. b) Die ϕ-Scans der (111)-orientierten Probe zeigen die Existenz von vier energetisch äquivalenten (111)-Untergittern. Vergleich mit den (100)-ϕ-Scans des Substrates ergibt die relative Orientierung der beiden Systeme zueinander. Die Substratreflexe fallen mit einer Periode von 90° mit den Reflexen der Schicht bei 45°, 135°, 225° und 315° zusammen (Abbildung nach [109]).

6.1.4. Untersuchungen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie

Um einen weiteren, direkten Einblick in die Probenstruktur zu erhalten und insbesondere um die nominellen Schichtdicken zu überprüfen, wurden an einem HTPt-System Messungen mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt. Dieses Verfahren liefert zusätzlich noch einen weiteren Einblick in die Kristallstruktur der Proben. Die hochaufgelösten Messungen der Schichtstruktur fanden an einem 400 keV Jeol 4000FX Elektronenmikroskop statt, das sich am Stutt-

garter Zentrum für Elektronenmikroskopie (StEM) befindet, ein Schema eines solchen Instrumentes ist in Abbildung 6-18 dargestellt.

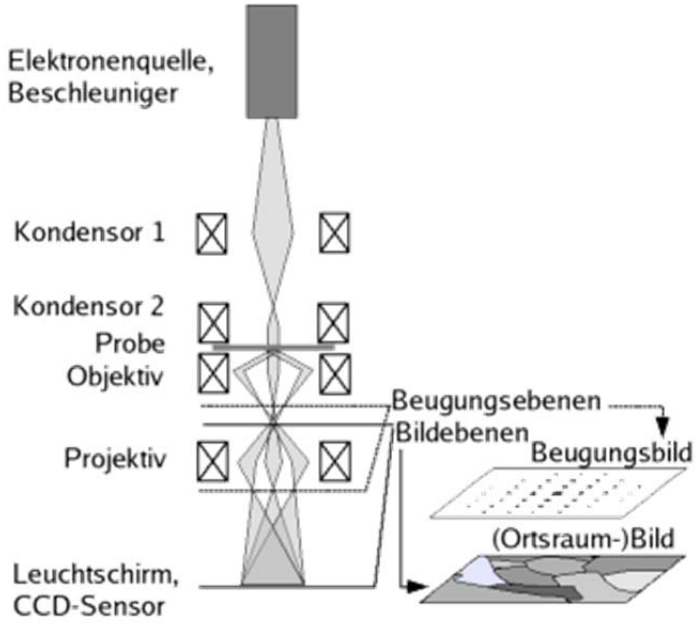

Abbildung 6-18: Vereinfachtes Funktionsprinzip eines Transmissionselektronenmikroskops [123]. Die auf mehrere Hundert Elektronenvolt beschleunigten Elektronen gelangen durch mehrere Kondensorlinsen auf die Probe. Die transmittierten Elektronen werden nach dem Durchgang durch die Probe auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht und von einem CCD-Sensor aufgenommen.

Bei dieser Untersuchungsmethode wird die Probe zunächst durch „Dimpeln“ und weiteres Ausdünnen durch Ionenbestrahlung auf eine geeignete Dicke in der Größenordnung von einigen Nanometern gebracht. Im Elektronenmikroskop werden die Elektronen zunächst auf mehrere hundert eV beschleunigt, dann von mehreren Kondensorlinsen fokussiert und schließlich in einem parallelen Strahl auf die Probe geführt. Das Objekt wird nun von den parallel einfallenden, hochenergetischen Elektronen transmittiert. Abhängig von der Ordnungszahl der in der Probe enthaltenen Elemente findet eine Streuung der Elektronen statt, die anschließend abhängig von ihrem Streuwinkel auf der Brennebene fokussiert werden. Durch eine Umwandlung in ein optisches Signal wird diese Information schließlich an eine CCD-Kamera weitergegeben und kann zur Auswertung verwendet werden. Die Auflösungsfähigkeit des Gerätes hängt hierbei von der Elektronenenergie ab.

Ein erster Überblick über das Schichtsystem ist in Abbildung 6-19 zu sehen, dort ist die Anpassung der Pt-Schicht an das MgO-Substrat deutlich erkennbar (schmale Grenzschicht im unteren linken Drittel des Bildes). Die dunkel erscheinende Pt-Schicht ist von den helleren Übergangsmetallschichten klar zu unterscheiden, die abschließende Al-Schicht ist aufgrund der geringen Atommasse kaum zu erkennen. Ebenso ist eine durchgängige säulenartige Struktur im Bereich der FeMn und Co-Schicht zu identifizieren, die einen Hinweis auf epitaktisches Wachstum der entsprechenden Schichten liefert (vergleiche Abbildung 4-5, Zone 2).

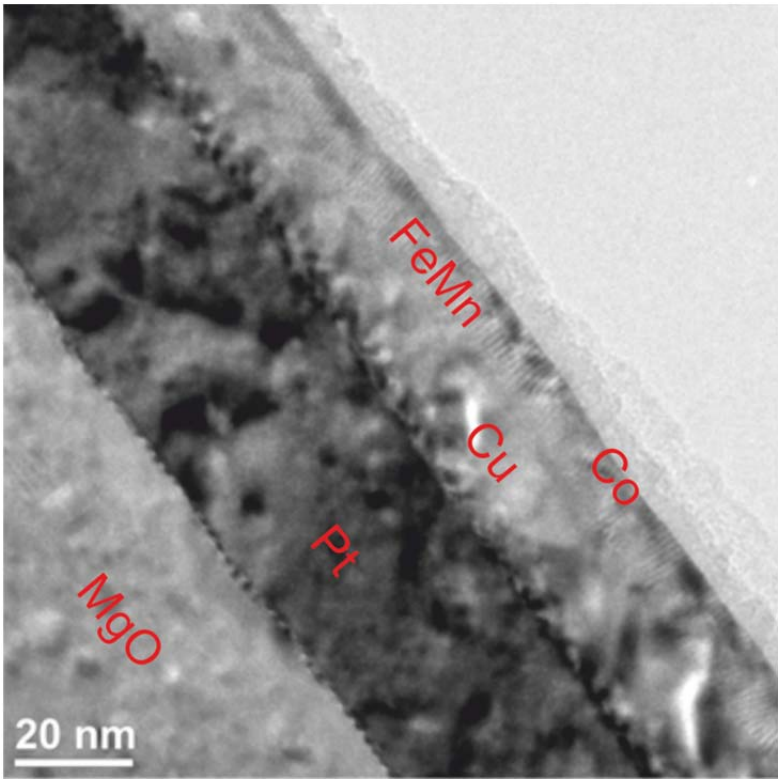

Abbildung 6-19: HrTEM-Bild eines HTPt-Probensystems. Die Anpassungen der Pt-Schicht an das MgO-Substrat sowie eine säulenartige Struktur im Bereich der FeMn- und Co-Schicht sind klar zu identifizieren, letztere zeigen das epitaktische Wachstum der entsprechenden Schichten (vergleiche Abbildung 4-5, Zone 2).

Ein stärker vergrößertes Bild eines Probenquerschnitts einer HTPt-Probe ist in Abbildung 6-20 zu sehen. Die Pufferschicht aus Platin erscheint auch hier als dunkler Bereich im rechten Teil des Bildes, gefolgt von den Übergangsmetallschichten Cu, FeMn und Co. Diese erscheinen als hellere Schichten und sind aufgrund ähnlicher Elektronenzahlen kaum zu unterscheiden. Die roten Linien wurden als Hilfslinien zur besseren Unterscheidbarkeit eingefügt. Das oben eingesetzte Bild zeigt die Fouriertransformation des blau umrahmten Bereichs, der sich über die FeMn und Co-Schichten erstreckt und die bereits in den LEED- und XRD-Messungen identifizierte kubische Ordnung aufweist. Die Schichtdicken befinden sich in Übereinstimmung mit ihren nominellen Werten, auch wenn die Grenzflächen insbesondere zwischen Cu und FeMn schwer zu erkennen sind. Die Kupferschicht wurde zur Verbesserung der Kristallstruktur einer Wärmebehandlung unterzogen und zeigt infolge dessen eine deutliche Vermischung mit der Platinschicht auf einer Längenskala von etwa 3 nm.

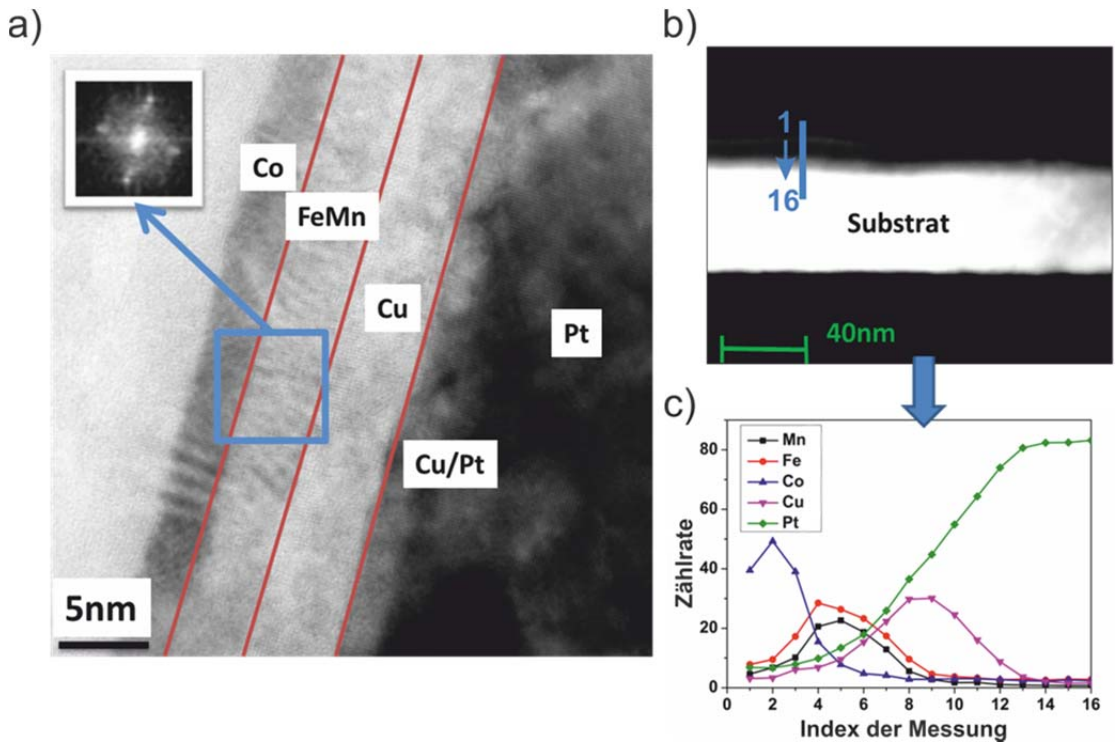

Abbildung 6-20: a) HrTEM-Querschnitt einer (100)-orientierten Probe mit eingezeichneten Schichtgrenzen. Der Einsatz am oberen linken Bildrand zeigt die Fouriertransformation des blau umrandeten Probenbereichs. b) EDX-Scan (aufgenommen entlang der eingezeichneten blauen Linie im Dunkelfeld), die Probe ist als heller Bereich in der Bildmitte erkennbar. c) Tiefenverteilung der einzelnen Elemente. Die Kupferschicht ist durch das Tempern teilweise in die Pt-Schicht diffundiert, während die nicht getemperten FeMn und Co-Schichten eine klare Abgrenzung im Rahmen der experimentellen Auflösung zeigen. Die Unterscheidung der einzelnen Übergangsmetallschichten ist allerdings im Allgemeinen wegen der sehr ähnlichen Kernladungszahlen und der damit einhergehenden Reduzierung des Kontrastes erschwert. (Abbildung nach [109]).

Zusätzlich zu dem hochaufgelösten Bild in Abbildung 6-20 a) wurde wie in Abbildung 6-13 ein Probenquerschnitt mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) zur Ermittlung der elementaren Tiefenverteilung durchgeführt (zu sehen in Abbildung 6-20 b)). Es wurden Spektren an 16 Punkten entlang der eingezeichneten Linie bei einer Elektronenenergie von 200 keV aufgenommen, der Abstand zwischen den Einzelmessungen beträgt ungefähr 2 nm. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 6-20 c) dargestellt. Auch hier konnte eine klare Trennung der nicht getemperten Schichten festgestellt werden. Ebenso wurde wie bereits in Abbildung 6-13 gezeigt eine ausgewogene Tiefenverteilung von Eisen und Mangan gefunden. Allerdings ist die räumliche Auflösung dieser Methode zu gering, um Schichtdicken zu bestimmen oder gar den Grad an Interdiffusion zu quantifizieren. Wie in Abbildung 6-20 a) ist jedoch ebenfalls eine diffusionsbedingte Vermischung der Kupferschicht mit dem Platinpuffer festzustellen.

6.1.5. Zusammenfassung der Probenherstellung und strukturellen Charakterisierung

Zum Abschluss dieses Kapitel sollen zur besseren Übersichtlichkeit nochmals alle hergestellten Probensysteme in Tabellenform dargestellt werden (Tabelle 1). Neben den Probentypen sind dort noch die Kristallorientierungen und deren Charakteristiken, sowie später untersuchte Variationen der einzelnen Probentypen aufgeführt, die insbesondere im Zuge der Röntgenabsorptionsmessungen noch eine Rolle spielen sollen, da sie teilweise starke Einflüsse auf die mikroskopische Natur der magnetischen Momente zeigen.

Tabelle 1: Übersicht der hergestellten Probensysteme

Probensystem	Kristallorientierung	Wachstumstemperatur Pt	Variationen
HTPt	(100), große Kristallite	>970 K	-
NTPt	(111), kleine Kristallite, gut orientiert	670 K	Veränderung der Stöchiometrie
MTPt	(100) mit (111)-Beimischungen	~850 K	Veränderung der Cu-Dicke

Als Fazit der Probenherstellung kann festgehalten werden, dass mittels der Molekularstrahlepitaxie ein definiertes Schichtwachstum des FeMn/Co-Systems auf stabilen und leicht zu bearbeitenden MgO-Substraten etabliert werden konnte. Mit Hilfe einer Pt-Pufferschicht konnte eine temperaturabhängige Änderung der Kristallorientierung des Systems von einer (111)-Niedrigtemperaturphase (NTPt-System, Pt-Schicht hergestellt bei 650 K) zu einer (100)-Hochtemperaturphase (HTPt-System, Pt hergestellt bei 970 K) erzeugt werden. Bei einer Substrattemperatur unter 850 K wurde eine Mischung beider Orientierungen erzeugt, die als MTPt bezeichnet wurde (siehe Kapitel 6.1.1).

Wie mittels LEED festgestellt wurde, wurde die (100)-Orientierung der sogenannten HTPt-Systeme auch in die darüber liegenden magnetischen Schichten eingeprägt. Die (111)-Orientierung der sogenannten NTPt-Systeme war in den LEED-Bildern der magnetischen Schichten nicht mehr feststellbar, was sich auf eine Kristallitgröße unterhalb der Kohärenzlänge der bei der Elektronendiffraktion verwendeten Elektronenstrahlung zurückführen ließ.

Die hergestellten Proben wiesen keine Anzeichen von Verunreinigungen oder Oxidation auf. Die FeMn-Legierung konnte in der erwünschten 1:1 Zusammensetzung beider Konstituenten hergestellt werden.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden beide Systeme in identischen Schichtdicken hergestellt.

Röntgendiffraktionsmessungen ergaben eine konventionelle vierzählige Struktur des HTPt-Systems, während für das NTPt-System eine Struktur mit vier energetisch äquivalenten Untergittern festge-

stellt wurde, die sich aus den möglichen Anpassungen der Pt-Schicht an das (100)-orientierte Substrat ergeben. Weiterhin ergaben diese Messungen eine geringe Abweichung der (111)-orientierten Schichten von ihrer mittleren Orientierung. Die (100)-orientierten Schichten zeigten eine höhere Abweichung von der mittleren Orientierung, die sich durch eine Verbreiterung der Diffraktionspeaks äußerte. Dies konnte durch die höheren Spannungen an der Grenzfläche zum Substrat erklärt werden, die durch die Anpassungen des Pt-Gitters an das Gitter des MgO hervorgerufen werden.

Wie mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt werden konnte, wurden klar definierte Grenzflächen zwischen den Einzellagen erhalten. Somit konnte alles in allem eine gute und wohldefinierte Basis für die anschließenden Untersuchungen durch Magnetometriemethoden und Röntgenabsorptionsmessungen geschaffen werden, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden sollen.

6.2. Magnetometrie

Nachdem im vorigen Kapitel 6.1 durch die Anwendung zahlreicher komplementärer Methoden ein klares Bild der kristallinen Struktur der hergestellten Schichtsysteme erhalten wurde, kann in diesem Abschnitt zur magnetischen Charakterisierung der Proben übergegangen werden. Dabei wird zunächst die Temperaturabhängigkeit des Exchange-Bias und der Koerzitivfelder mittels SQUID untersucht (Kapitel 6.2.1). In einem gesonderten Kapitel wird kurz der Einfluss der Kupferschicht auf die Ausbildung des Exchange-Bias behandelt (Kapitel 6.2.2). Dies soll am Beispiel des MTPt-Systems geschehen, welches später im Verlauf der Röntgenspektroskopieuntersuchungen noch eine Rolle spielen soll (vgl. Kapitel 6.3.7). Später soll dann auf die Winkelabhängigkeit des Exchange-Bias sowie der Koerzitivfelder eingegangen werden (Kapitel 6.2.3). Diese Messungen liefern weitere Hinweise, wie die Kristallstruktur die magnetischen Probeneigenschaften beeinflusst. Zuletzt wurde mittels Messungen der transversalen Magnetisierungskomponente und der FORC-Methode (vgl. 5.2.4) eine weitergehende Analyse der auftretenden Asymmetrien der Magnetisierungsumkehr vorgenommen (Kapitel 6.2.4 und 6.2.5). Zuletzt wurde noch eine qualitative Untersuchung der winkelabhängigen Beiträge reversibler und irreversibler Vorgänge zur Magnetisierungsumkehr durchgeführt (siehe Kapitel 6.2.6), auch dies geschah unter Anwendung von FORC-Messungen.

6.2.1. Magnetische Charakterisierung mittels SQUID-Magnetometrie

Zur temperaturabhängigen magnetischen Charakterisierung in dieser Arbeit wurde ein SQUID-System (siehe Kapitel 5.1) verwendet. Ähnliche Studien wurden an gesputterten FeMn/Co-Systemen bereits durchgeführt und sind beispielsweise in [2, 122] zu finden. Die für verschiedene Temperaturen von Raumtemperatur bis herab zu 50 K erhaltenen Hysteresen sind in Abbildung 6-21 gezeigt, wobei jeweils die Magnetisierung in der Schichtebene gemessen wurde. Abbildung 6-21 a) zeigt die Messungen am HTPt-System, Abbildung 6-21 b) die Messungen am NTPt-System.

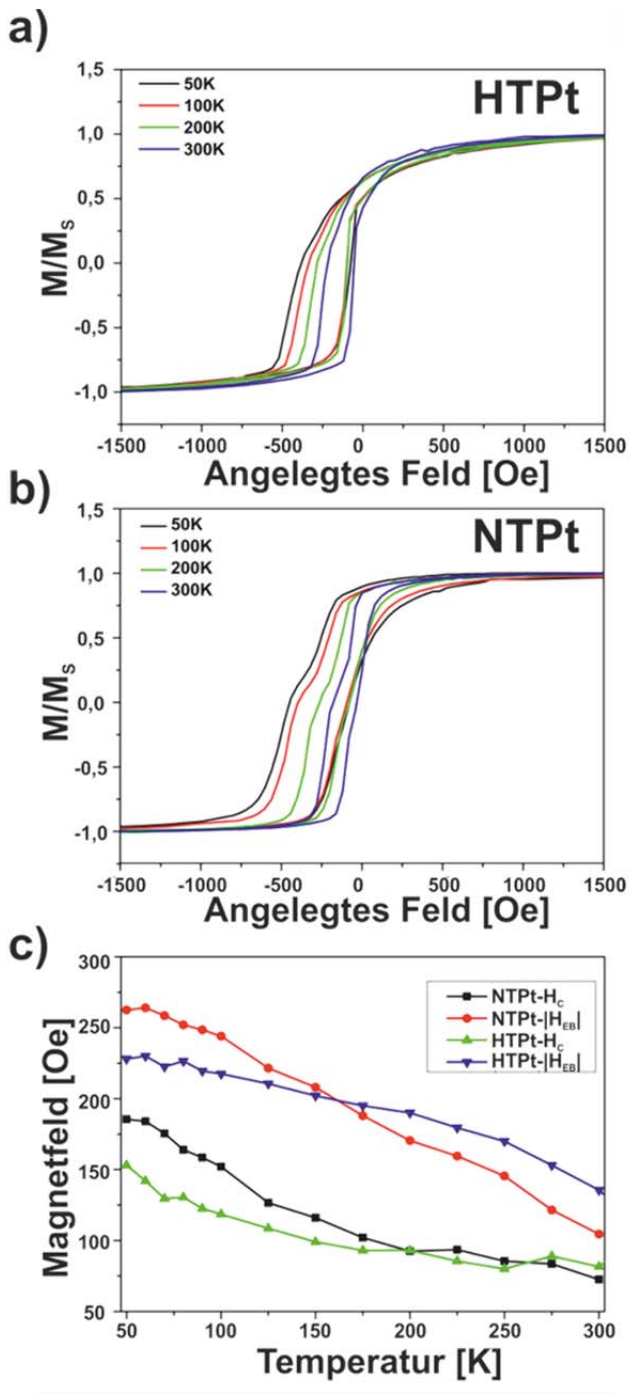

Abbildung 6-21: Temperaturabhängige SQUID-Messungen an beiden untersuchten Probensystemen [109]. a) zeigt die Messungen an einer HTPt-Probe, b) die Messungen an einer NTPt-Probe, die jeweils bei 50 K, 100 K, 200 K und bei Raumtemperatur (300 K) durchgeführt wurden. Die Magnetisierung wurde jeweils auf ihren Sättigungswert normiert. c) zeigt die Temperaturabhängigkeiten sowohl des Exchange-Bias als auch des Koerzitivfeldes beider Probensysteme.

Vor diesen Messungen wurde ein Feldkühlprozess von Raumtemperatur bis hin zur Messtemperatur durchgeführt. Das dabei angelegte Magnetfeld betrug 10000 Oe, also 1 T. Alle Messungen wurden mehrfach wiederholt, um Trainingseffekte in den Proben auszuschließen (vergleiche dazu Abschnitt 4.3.8). Es waren letztlich keine Unterschiede in aufeinanderfolgenden Hysteresemessungen mehr sichtbar. Das maximale, bei den Messungen angelegte Feld betrug ebenfalls 1 T. Beide Probentypen zeigen eine ausgeprägte unidirektionale Anisotropie mit einer deutlichen Asymmetrie der auf- bezie-

hungsweise absteigenden Hysteresenäste[8]. Die Temperaturabhängigkeiten der (100)-orientierten (HTPt) und (111)-orientierten Proben (NTPt) sind in Abbildung 6-21 c) dargestellt. Als Auszug aus diesen Messungen seien in Tabelle 2 beispielhaft die Ergebnisse der Messungen beider Probensysteme bei 50 K sowie bei Raumtemperatur dargestellt.

Tabelle 2: Werte der Exchange-Bias Felder H_{EB} sowie der Koerzitivfelder H_C beider Proben bei 50 K und bei Raumtemperatur (300 K), extrahiert aus den in Abbildung 6-21 gezeigten SQUID-Messungen.

Probentyp	50K	300 K
HTPt-Probe	H_{EB}=230 Oe, H_C=150 Oe	H_{EB}=135 Oe, H_C=80 Oe
NTPt-Probe	H_{EB}=265 Oe, H_C=1,5 Oe	H_{EB}=105 Oe, H_C=75 Oe

Im Falle der HTPt-Probe steigt das Koerzitivfeld von einem Wert $H_C = 80\ \mathrm{Oe}$ auf einen Wert von $H_C = 150\ \mathrm{Oe}$ bei 50 K. Der Exchange-Bias der HTPt-Hysteresen steigt von $H_{EB} = 135\ \mathrm{Oe}$ bei Raumtemperatur auf $H_{EB} = 230\ \mathrm{Oe}$ bei 50 K. Die Temperaturabhängigkeit des NTPt-Probensystems ist noch stärker ausgeprägt, hier ist ein Anstieg des Koerzitivfeldes von $H_C = 75\ \mathrm{Oe}$ bei Raumtemperatur auf $H_C = 185\ \mathrm{Oe}$ bei 50 K zu verzeichnen. Der Exchange-Bias beträgt $H_{EB} = 105\ \mathrm{Oe}$ bei Raumtemperatur und steigt für 50 K auf einen Wert von $H_{EB} = 265\ \mathrm{Oe}$ an.

Zusammengefasst ist also in den untersuchten Proben der Wert des Exchange-Bias bei Raumtemperatur in den (100)-orientierten HTPt-Proben leicht höher als in den (111)-orientierten NTPt-Proben. Sowohl H_{EB} als auch H_C zeigen eine stärkere Temperaturabhängigkeit im Falle der NTPt-Proben, was sich in deutlich höheren Werten sowohl von H_{EB} als auch von H_C bei niedrigen Temperaturen von 50 K äußert. Die zwei typischen Charakteristika eines Exchange-Bias Systems, nämlich die Verschiebung der magnetischen Hysterese und ein erhöhtes Koerzitivfeld lassen sich der Existenz von unkompensierten, magnetischen Momenten im Antiferromagneten zuschreiben [48], deren Zustandekommen durch verschiedene Modelle erklärt werden kann (siehe Kapitel 4.3 oder auch [42]). Dem rotierbaren Teil kann hierbei in Verbindung mit der Kristallanisotropie die Erhöhung des Koerzitivfeldes zugeschrieben werden, während die gepinnten Momente den Exchange-Bias verursachen (vergleiche Kapitel 4.3.7). Das Auftreten der gepinnten Momente wird in vielen dieser Modelle in Domänenwänden vermutet, deren Anzahl wiederum mit der Korngrößenverteilung der betrachteten Proben korre-

[8]Auf dieses Verhalten soll später noch genauer eingegangen werden, siehe dazu Kapitel 6.2.3 und folgende.

liert ist. Diese Domänenwände bilden sich bevorzugt an Störungen der Kristallstruktur aus [51], die dort lokal erhöhte Kristallanisotropie begünstigt auch die Ausbildung gepinnter Momente bei einem Absenken der Temperatur. Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit beider Probentypen lässt sich nun als Effekt unterschiedlicher Korngrößenverteilungen im Antiferromagneten interpretieren, die das magnetische Verhalten der Proben beeinflussen. Wie in den LEED-Messungen zu sehen war (vgl. Abbildung 6-2), liegt die durchschnittliche Korngröße der HTPt-Proben oberhalb der in der NTPt-Proben vorliegenden durchschnittlichen Korngröße, somit sind im HTPt-System auch weniger Korngrenzen mit potentiellen „Pinningzentren“ verfügbar. Es werden also für niedrigere Temperaturen nur wenige zusätzliche unkompensierte Momente eingefroren.
Die durchschnittlich niedrigere Korngröße in den NTPt-Proben hat hingegen ein stärkeres Einfrieren magnetischer Momente für niedrigere Temperaturen zur Folge, was sich letztendlich in erhöhtem Exchange-Bias und erhöhten Koerzitivfeldern äußert.

Zusätzlich zu den temperaturabhängigen Studien des Exchange-Bias sowie der Koerzitivfelder wurde das Verhalten der beiden Schnittpunkte der Hysteresenäste mit der Feldachse untersucht. Diese Felder werden als H_{C1} und H_{C2} bezeichnet und sind für beide Proben in Abbildung 6-22 a) temperaturabhängig aufgetragen.

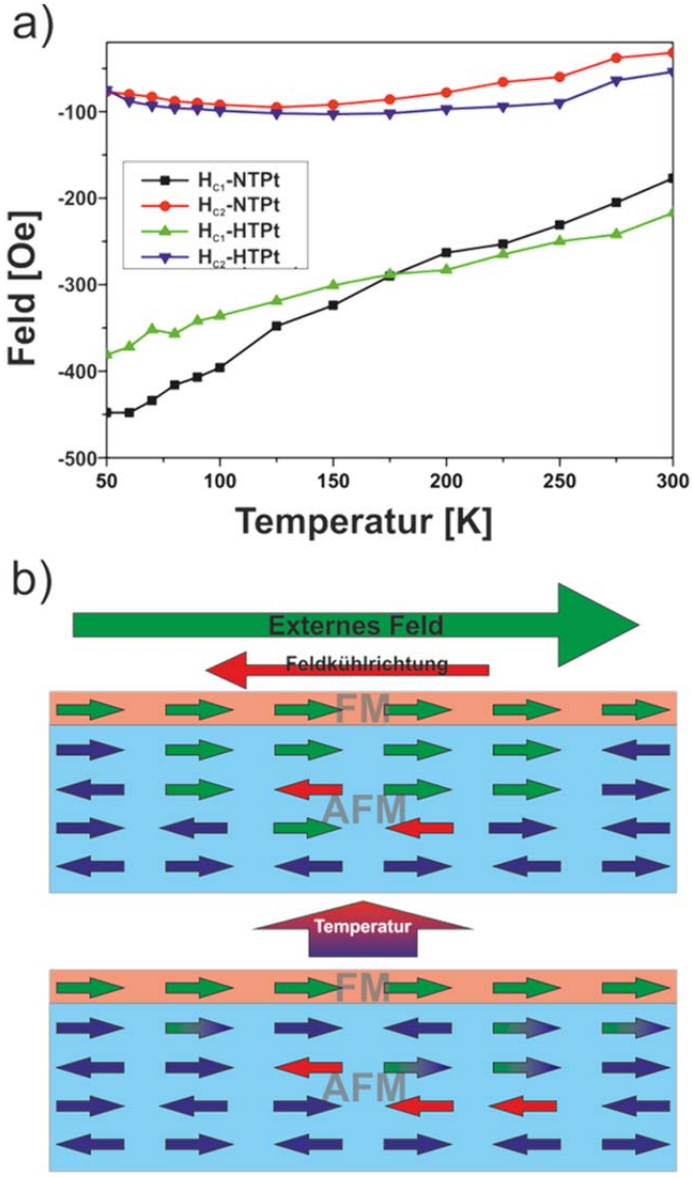

Abbildung 6-22: a) Temperaturabhängigkeit der Felder H_{C1} und H_{C2} beider Probensysteme [71]. Die zum aufsteigenden Hysteresenast gehörenden Schnittpunkte mit der Magnetisierungsachse (H_{C2}) zeigen nahezu keine Temperaturabhängigkeit und sind für beide Probensysteme nahezu identisch. Die Temperaturabhängigkeit der Probensysteme äußert sich ausschließlich durch eine Veränderung der Positionen der absteigenden Hysteresenäste (H_{C1}). b) Ein vereinfachtes Modell zur Erklärung der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der beiden Hysteresenäste zeigt rotierbare Momente (grüne Pfeile), gepinnte Momente (rote Pfeile) sowie die kompensierten Momente des Antiferromagneten (blaue Pfeile). Eine Erhöhung der Temperatur aktiviert zusätzliche rotierbare Momente (unten blau-grün dargestellt) bzw. erleichtert deren Rotation innerhalb des antiferromagnetischen Gitters, was zu einem erniedrigten Koerzitivfeld führt, die Reduktion der Anzahl der gepinnten Momente erniedrigt den Exchange-Bias. Da die Effekte sich entgegen der Feldkühlrichtung verstärken und entlang der Feldkühlrichtung kompensieren, zeigt H_{C1} eine starke Temperaturabhängigkeit, während H_{C2} von Änderungen der Temperatur unbeeinflusst bleibt.

Bei den Messungen am HTPt-Probensystem ist ein Anstieg von H_{C1} für ansteigende Temperaturen zu beobachten, während H_{C2} nahezu konstant bleibt.

Das (111)-orientierte NTPt-Probensystem zeigt eine vergleichbare Charakteristik, jedoch ist der Anstieg von H_{C1} hier noch stärker ausgeprägt. Interessant ist außerdem, dass die Werte von H_{C2} für beide Proben nahezu identisch sind.

Über die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der beiden Hysteresenäste finden sich mehrere Studien [124, 125], wo sie der reduzierten notwendigen Energie für eine Umkehr der Magnetisierung zugeschrieben wurde. Dies ist durch die Unterstützung des Ummagnetisierungsvorgangs parallel zur Feldkühlrichtung durch die gepinnten magnetischen Momente zu verstehen, die sich während des Feldkühlens ebenfalls parallel zur vorherrschenden Feldrichtung ausrichten. Die Änderung der Magnetisierung in die entgegengesetzte Richtung wird hingegen durch die gepinnten Momente erschwert, was zu einer Erhöhung des entsprechenden Koerzitivfeldes H_{C1} führt. Die Stabilität des Koerzitivfeldes H_{C2} ist durch den zusätzlichen Effekt der rotierbaren unkompensierten Momente zu verstehen, die den Effekt der gepinnten Momente durch ihre erschwerte Rotation gegen die Feldkühlrichtung verstärken, ihm aber in die entgegengesetzte Richtung entgegenwirken. Ein vereinfachtes Schema dieses Mechanismus ist in

Abbildung 6-22 b) dargestellt.

Dieses Modell zeigt rotierbare Momente (grüne Pfeile), gepinnte Momente (rote Pfeile) sowie die kompensierten Momente des Antiferromagneten (blaue Pfeile). Eine Erhöhung der Temperatur aktiviert zusätzliche rotierbare Momente, die im unteren Bild noch als blau-grüne Pfeile dargestellt sind, bzw. erleichtert deren Rotation innerhalb des antiferromagnetischen Gitters. Dadurch kommt es zu einem erniedrigten Koerzitivfeld, die Reduktion der gepinnten Momente verringert ihrerseits den Exchange-Bias. Da die Effekte sich wie gesagt entgegen der Feldkühlrichtung verstärken und entlang der Feldkühlrichtung kompensieren, zeigt der absteigende Hysteresenast, der H_{C1} bestimmt, eine starke Temperaturabhängigkeit, während der aufsteigende Hysteresenast, welcher H_{C2} bestimmt, von Änderungen der Temperatur unbeeinflusst bleibt.

6.2.2. Einfluss der Kupferschicht auf den Exchange-Bias

Die Pufferschicht aus Kupfer ist für die Ausbildung der antiferromagnetischen Ordnung in der FeMn-Schicht und damit für die Ausbildung der unidirektionalen Anisotropie von großer Bedeutung. Um dies zu verdeutlichen, wurde ein mit Pt des MTPt-Typs, wie es in Kapitel 6.1.1 vorgestellt wurde, bedecktes MgO-Substrat unvollständig mit Kupfer bedampft, was dadurch erreicht wurde, dass der Verdampferspot relativ zur Mitte des Substrates versetzt wurde und somit lediglich der obere rechte Bereich des Substrates mit der nominellen Cu-Dicke von 10 nm bedeckt wurde. Die Kupferdicke nimmt nach außen hin radial ab, so dass auf der unteren linken Ecke nur noch eine geringe Dicke gegeben ist.

Eine mittels des Sweepmap-Verfahrens im MOKE-Magnetometer gemessene Karte des erzeugten Exchange-Bias-Feldes ist in Abbildung 6-23 gezeigt. In der oberen rechten Ecke beträgt das Exchange-Bias Feld ungefähr 200 Oe, wohingegen es am unteren linken Bildrand auf einen Wert von Null zurückgeht.

Die vorliegende Probe wurde nun mittels Auger-Spektroskopie untersucht, um die relativen Dicken der Einzelschichten zu überprüfen. Bei diesem Verfahren wird in den vollständigen Schichtstapel ein Krater gesputtert und in Zeitabständen von sechs Sekunden ein Spektrum der herausgelösten Auger-Elektronen an dieser Stelle aufgenommen. Die jeweils an der Oberfläche liegenden Schichten liefern ein elementspezifisches Signal, womit sich die Schichtfolge der Probe ermitteln lässt.

Diese Messungen wurden an den in Abbildung 6-23 mit roten Kreisen markierten Stellen durchgeführt, die Ergebnisse sind in den beigefügten Diagrammen abgebildet, in denen die Zählrate an den für die einzelnen Elemente charakteristischen Elektronenenergien gegen die Zeit aufgetragen ist.

Die Zählrate für Eisen und Mangan weicht für die unterschiedlichen Messpunkte mit deutlich unterschiedlichem H_{EB} kaum ab und erreicht stets einen Maximalwert von circa 6000 für beide Elemente. Eine laterale Dickenänderung der Co-Schicht kann ebenfalls ausgeschlossen werden, die maximale Zählrate beträgt an allen gezeigten Messpunkten etwa 13000 und ist damit nahezu konstant.

Die für die Kupferschicht gemessenen Peakhöhen unterscheiden sich hingegen für die verschiedenen Messpunkte deutlich. Damit lässt sich die Abnahme des Exchange-Bias eindeutig mit einer abnehmenden Dicke der Cu-Schicht korrelieren, die unterhalb einer kritischen Ausdehnung die antiferromagnetische Ordnung der FeMn-Schicht nicht mehr ausreichend stabilisieren kann, so dass bereits bei einer Dickenreduktion um ein Drittel wie im Messpunkt 3 kein Exchange-Bias bei Raumtemperatur mehr auftritt.

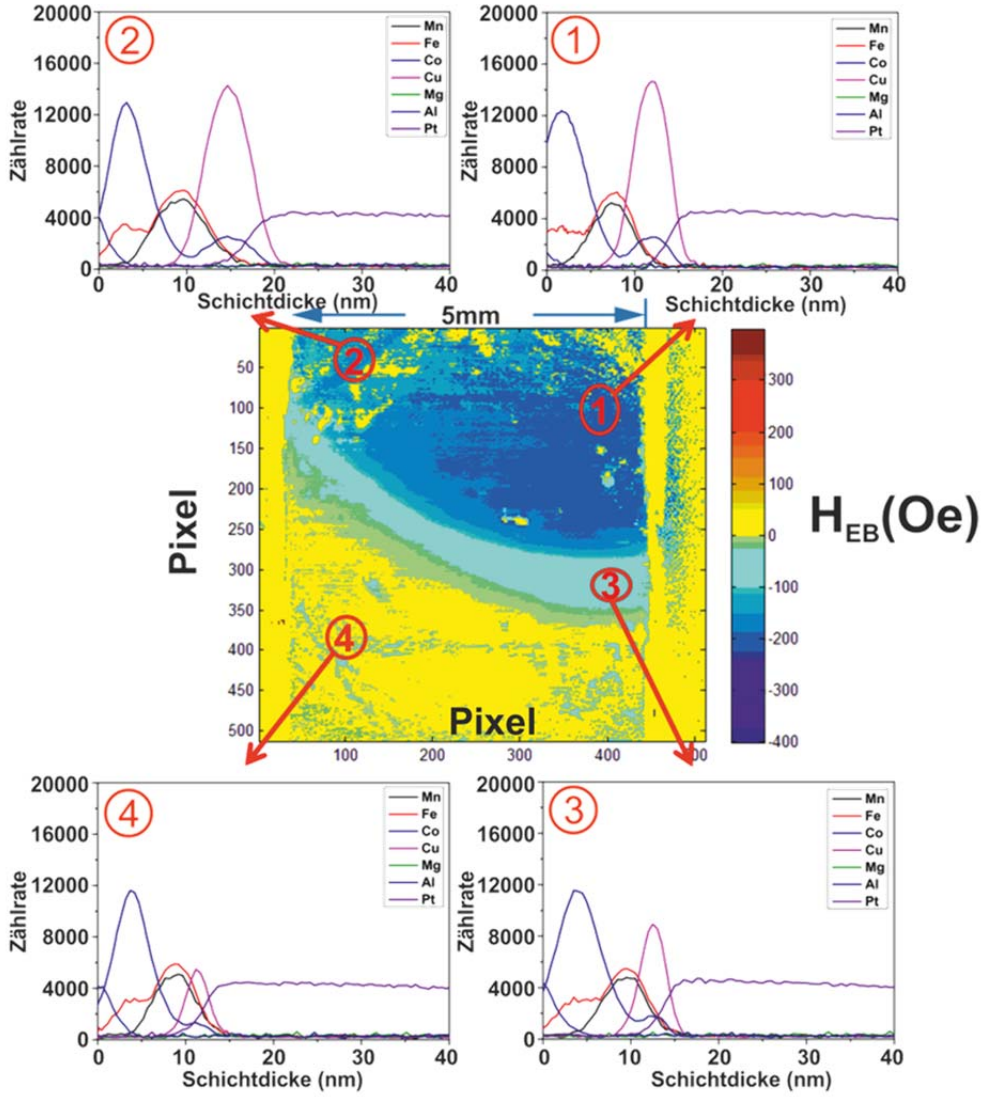

Abbildung 6-23: Abhängigkeit der Stärke des Exchange-Bias von der Dicke der Kupferschicht. Die mit MOKE gemessene Sweepmap in der Bildmitte zeigt eine laterale Verteilung der Stärke des Exchange-Bias-Feldes H_{EB}. Im Bereich oben rechts erreicht die Kupferschicht ihre vollständige Dicke von 10 nm und ermöglicht die Ausbildung einer antiferromagnetischen Ordnung in der FeMn-Schicht bei Raumtemperatur. Mit abnehmender Dicke der Cu-Schicht entsteht ein Übergangsbereich mit abnehmender antiferromagnetischer Ordnung, der in der Karte der lateralen Feldverteilung in Türkis gekennzeichnet ist. In den gelb gekennzeichneten Bereichen der Probe ist die Cu-Schicht zu dünn, um eine antiferromagnetische Ordnung bei Raumtemperatur zu erzeugen, es liegt somit auch kein Exchange-Bias vor. Die vier außenliegenden Diagramme zeigen den zeitabhängigen Verlauf der an der Probe durchgeführten elementspezifischen Auger-Elektronen Spektroskopie an den gekennzeichneten Orten. t=0 min steht hierbei für die Messung an der Probenoberfläche. Man sieht sowohl die Abnahme der Menge an Cu von Punkt 1 zu Punkt 4, die nahezu vorhandene Gleichverteilung von Fe und Mn an allen vier Messpunkten, sowie die Trennung der einzelnen Schichten voneinander.

6.2.3. Winkelabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften - MOKE-Studien

Ergänzend zu den SQUID-Messungen wurde die magnetische Charakterisierung mittels MOKE-Magnetometrie (siehe Abschnitt 5.2) fortgeführt. Während in den SQUID-Messungen stets die Magnetisierung der gesamten Probe gemessen wird, können nun im MOKE auch lokale Messungen der magnetischen Eigenschaften durchgeführt werden. Leichte Inhomogenitäten der lateralen magnetischen Eigenschaften können allerdings zu Abweichungen der lokal gemessenen MOKE-Hysteresen von den SQUID-Messungen führen, die jedoch die qualitativen Aussagen dieser Messungen nicht beeinflussen. Die in den folgenden Kapiteln gezeigten Messungen wurden, sofern nicht explizit anders erwähnt, allesamt unter Nutzung des longitudinalen Kerr-Effektes (siehe Kapitel 5.2.1) bei Raumtemperatur durchgeführt.

Zu Beginn der MOKE-Untersuchungen wurden zunächst winkelabhängige Hysteresemessungen für beide Probentypen durchgeführt und daraus Exchange-Bias und Koerzitivfelder extrahiert. Die Basisschrittweite betrug 5°, in Feldbereichen mit starken Änderungen der magnetischen Eigenschaften wie beispielsweise parallel oder antiparallel zur Feldkühlrichtung wurden kleinere Winkelschritte gewählt. Die Feldkühlrichtung wurde als $\theta = 0°$ definiert.

Die zugehörigen Hysteresen beider Proben bei 0° und 90° werden in Abbildung 6-24 gezeigt. Für das HTPt-Probensystem sieht man in Feldkühlrichtung ein charakteristisches Verhalten für leichte Richtungen (vgl. Abschnitt 4.2.9) mit beinahe rechteckigem Verlauf. Die Hysterese in der schweren Richtung (90°) weist zwar ein nahezu verschwindendes Koerzitivfeld auf, zeigt aber deutlich irreversibles Verhalten nahe an ihrer magnetischen Sättigung.

Das NTPt-Probensystem hingegen zeigt selbst in der leichten Richtung (0°) eine abgerundete Hysterese mit geringerer Koerzivität, die Hysterese in der schweren Richtung (90°) weist ein ebenfalls nicht völlig verschwindendes Koerzitivfeld, jedoch ohne irreversibles Verhalten nahe der Sättigungsmagnetisierung, auf.

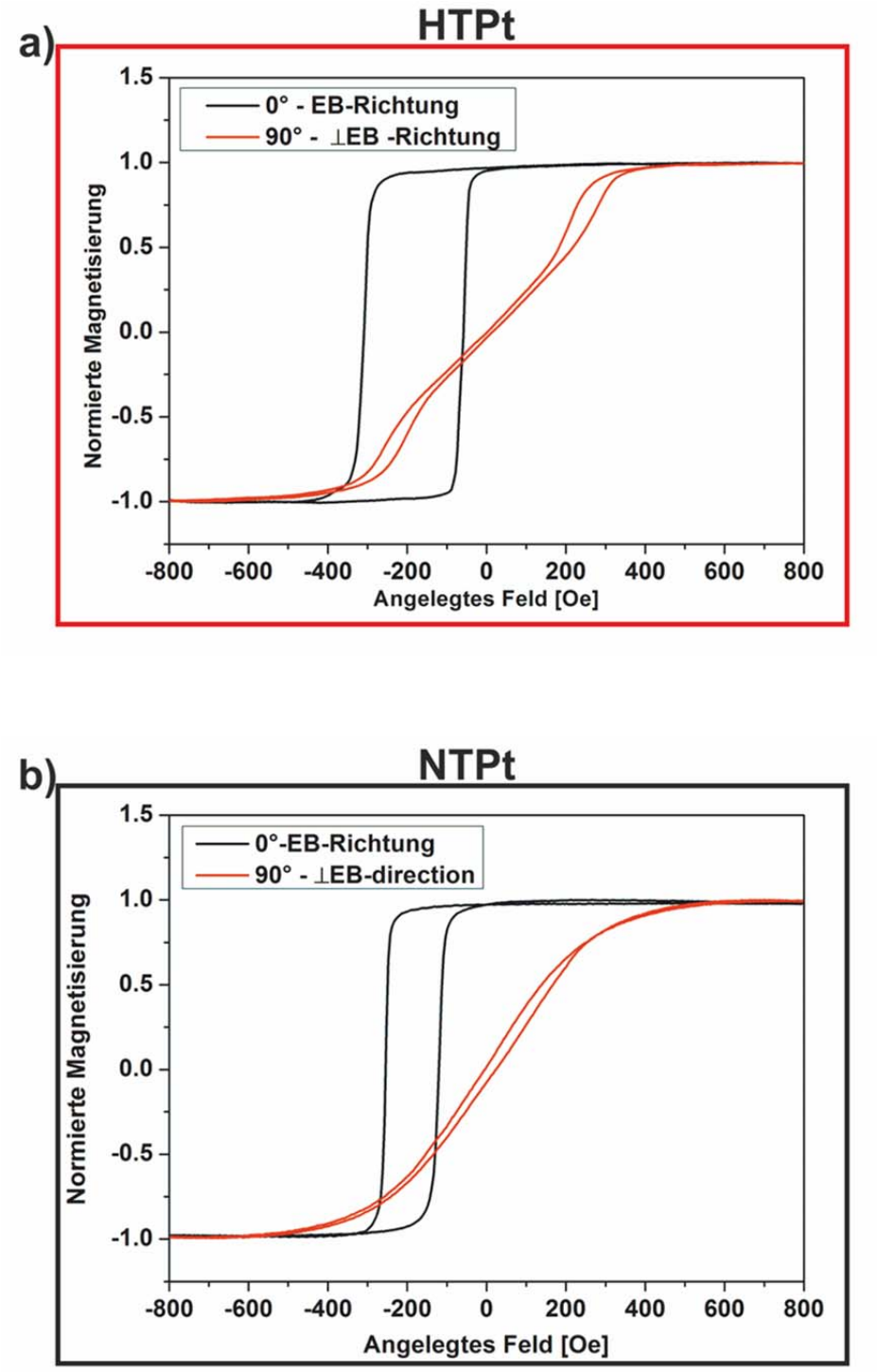

Abbildung 6-24: MOKE-Hysteresemessungen beider Proben Die schwarzen Hysteresen wurden parallel zur Feldkühlrichtung (θ=0°) aufgenommen, die roten Hysteresen senkrecht dazu (θ=90°). a) zeigt die Messungen am HTPt-System, b) die entsprechenden Messungen am NTPt-System. Während der Exchange-Bias an beiden Proben nahezu identische Werte annimmt, ist das Koerzitivfeld des HTPt-Systems deutlich erhöht. Die erhöhte Anisotropie des HTPt-Systems äußert sich auch in der stufenförmigen Hysterese bei 90°, welche eine Folge der magnetokristallinen Anisotropie ist (siehe dazu auch 6.2.5).

Die winkelabhängigen Exchange-Bias- und Koerzitivfelder für beide Probensysteme sind in Abbildung 6-25 zu sehen.

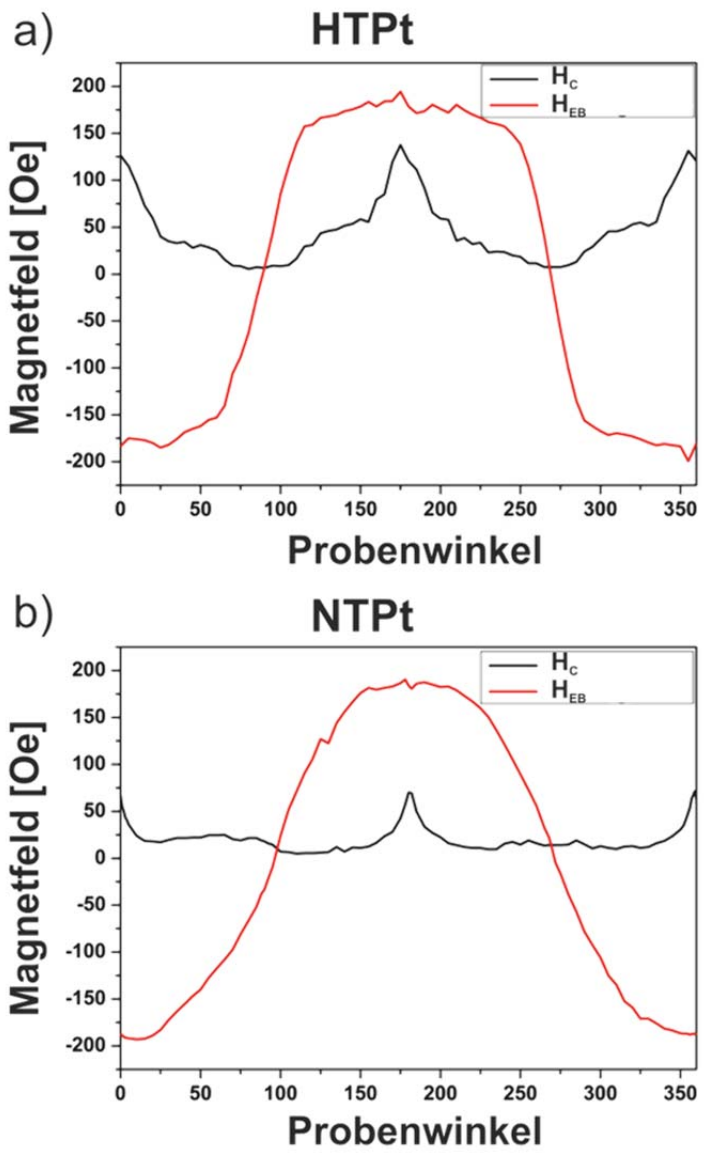

Abbildung 6-25: Azimutale MOKE-Messungen an der HTPt-Probe. a): Der plateauartige Verlauf des Exchange-Bias (rote Kurve) spiegelt Einflüsse der vierzähligen Kristallsymmetrie wieder (siehe Text). Diese Einflüsse sind auch in der Winkelabhängigkeit des Koerzitivfeldes (schwarze Kurve) zu finden, dessen azimutaler Verlauf eine Asymmetrie bezüglich der durch die Feldkühlrichtung gegebenen Achse aufweist, welche sich durch eine seitliche Flügelstruktur auf der linken Seite der Maxima äußert. In b) sind die identischen Messungen an der NTPt-Probe aufgetragen. Der Verlauf des Exchange-Bias ist sinusförmig. Das Koerzitivfeld zeigt scharfe Maxima entlang der Feldkühlrichtung sowie antiparallel dazu und verläuft ansonsten symmetrisch zu dieser Achse.

Vergleicht man die Messungen des Exchange-Bias an beiden Proben in Abbildung 6-25, so fällt auf, dass neben der unidirektionalen Anisotropie dessen azimutaler Verlauf für die (100)-orientierte HTPt-Probe einen stark plateauartigen Verlauf annimmt. Die Verschiebung der Hysteresekurve ändert sich bis zu 60°-Abweichung von der Feldkühlrichtung kaum, bevor ein abrupter Übergang zu Verschiebungen in die entgegengesetzte Richtung erfolgt. Der maximale Exchange-Bias beträgt nahezu 200 Oe. Das Koerzitivfeld zeigt scharfe Maxima von etwa 145 Oe entlang der Feldkühlachse mit einem „Sei-

tenflügel“ auf der Seite zunehmender Winkel, in dazu senkrechter Orientierung ist ein breiter Bereich mit minimalen Koerzitivfeldern zu sehen, die jedoch nicht auf $H_C = 0$ zurückgehen. Beide Kurven sind leicht asymmetrisch bezüglich der Feldkühlachse.

Wegen der ausgeprägten kubischen (100)-Struktur der HTPt-Proben liegt es nahe, diese mit anderen Studien zu vergleichen, die an einem ebenfalls (100)-orientierten FeMn/NiFe-System durchgeführt wurden [71]. Dort wurde ein azimutaler Verlauf von Exchange-Bias und Koerzitivfeldern gefunden, der bei Winkeln von $45° + n \cdot 90°, n = 1, 2, 3, ...$ scharfe periodische Charakteristiken aufweist. In dieser Arbeit konnten diese periodisch auftretenden Peaks durch ein bereits in den Grundlagen erwähntes Stoner-Wohlfarth-Modell simuliert werden, das einen durch die Kristallstruktur motivierten Energieterm mit vierzähliger Symmetrie und der dazugehörigen Anisotropiekonstante K_4 beinhaltet.

Auch wenn in den Messungen an den HTPt-Proben keine solchen Extrema festgestellt werden konnten, ist der allgemeine Winkelverlauf der beiden untersuchten Größen dem aus der verglichenen Referenz [71] durchaus ähnlich. Daraus folgt ein deutlicher Einfluss der vierzähligen kubischen Anisotropie auch in den hier untersuchten HTPt-Proben, der an den Seitenflügeln in der H_C-Kurve und an der eckigen Form der H_{EB}-Kurve deutlich wird. Der Einfluss der vierzähligen Anisotropie ist jedoch geringer als in der genannten Referenz.

Das (111)-orientierte NTPt-Probensystem zeigt ein gänzlich unterschiedliches azimutales Verhalten, der Winkelverlauf von H_{EB} ist nahezu sinusförmig und fast ausschließlich von der unidirektionalen Anisotropie bestimmt. Die maximale Verschiebung der Hysterese ist jedoch nahezu identisch zu den HTPt-Proben und beträgt etwa 200 Oe. Das Koerzitivfeld ist hingegen für die (111)-orientierten Proben wesentlich kleiner und beläuft sich auf maximal 70 Oe. Sowohl Exchange-Bias und Koerzitivfeld verlaufen nahezu symmetrisch zur Feldkühlrichtung.

Aus diesen Betrachtungen folgt für die NTPt-Proben eine deutlich reduzierter Einfluss der magnetokristallinen Anisotropie, was sich nicht zuletzt in den deutlich geringeren Koerzitivfeldern äußert. Darüber hinaus ist lediglich eine zweizählige Anisotropie in den winkelabhängigen Messungen von Exchange-Bias und Koerzitivfeld feststellbar, die eine intrinsische Eigenschaft der einzelnen magnetischen Schichten ist und in jedem Exchange-Bias-System auftritt (siehe Abschnitt 4.3. und die darin enthaltenen Referenzen).

6.2.4. Analyse des transversalen Kerr-Effektes

Für eine genauere Analyse der winkelabhängigen magnetischen Eigenschaften wurde eine Untersuchung der winkelabhängigen Hysteresen in transversaler Konfiguration herangezogen. Zur Analyse der azimutalen Magnetisierungsmessungen mittels MOKE ist zu beachten, dass das grundsätzliche Umkehrverhalten einer magnetischen Probe einerseits von der Zeeman-Energie des externen Feldes, andererseits aber auch von Probeneigenschaften wie der Austauschenergie und der Anisotropie-

energie der magnetischen Schichten bestimmt wird. Letztere ist in einen magnetokristallinen Anteil, der auf Symmetrien des Kristallgitters zurückzuführen ist, sowie einen durch den Feldkühlprozess induzierten, unidirektionalen Anteil getrennt (vergleiche Abbildung 6-27). Die Stärke der unterschiedlichen Anisotropien bestimmt die Art des magnetischen Umkehrprozesses, der je nach Systemparametern durch Bewegung von Domänenwänden oder Rotation magnetischer Momente ablaufen kann und somit reversibel oder irreversibel sein kann. Bei einem Prozess, der über Domänenwände parallel zur leichten Richtung abläuft, ist die transversale Komponente statistisch verteilt und bewirkt keine Änderung der reflektierten Intensität, also des transversalen Kerr-Effekts im MOKE-Experiment, während eine Rotation der magnetischen Momente verständlicherweise eine deutliche Änderung der Transversalkomponente zur Folge hat, die zweifelsfrei experimentell feststellbar ist.

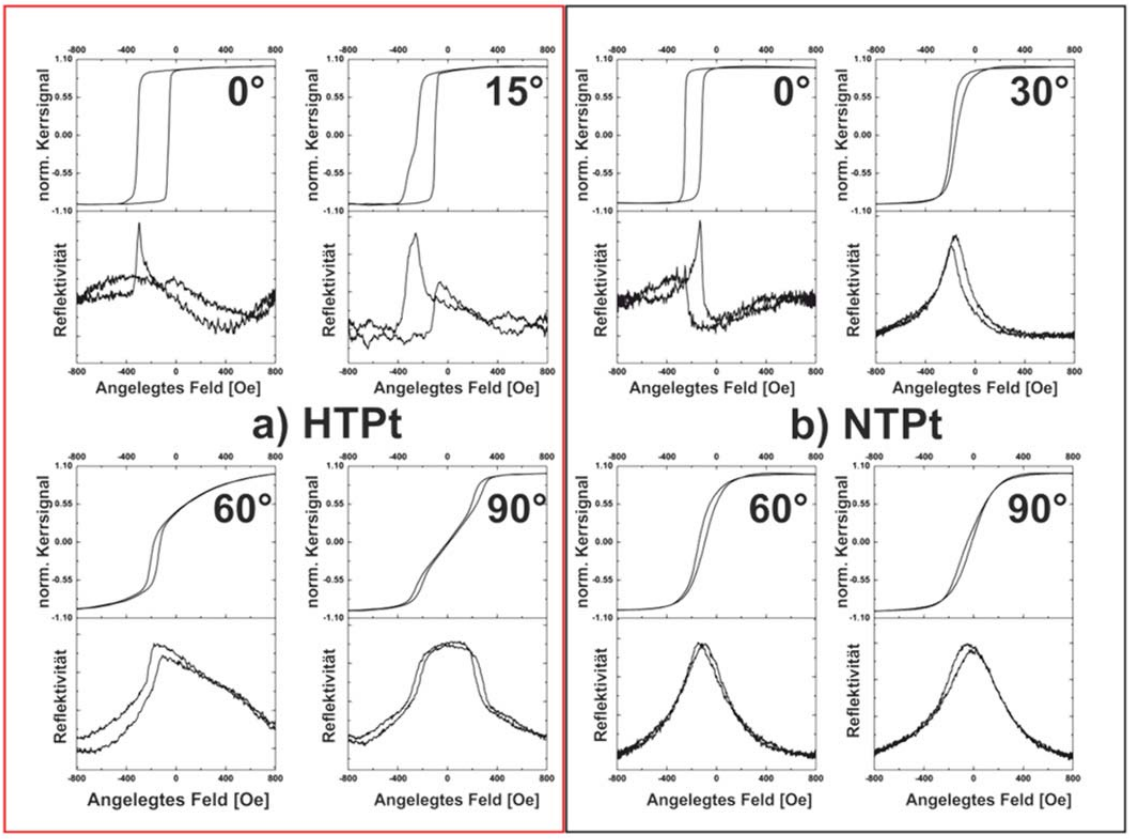

Abbildung 6-26: Longitudinale Hysteresen beider Probensysteme bei verschiedenen Winkeln (jeweils obere Diagramme) zusammen mit der gleichzeitig gemessenen Änderung des Reflektivitätssignales, die die Änderung der transversalen Magnetisierungskomponente wiedergibt (jeweils untere Diagramme, vgl. hierzu

Abbildung 5-4). Die in a) gezeigten Messungen stammen vom HTPt-Probensystem, in b) sind Messungen des NTPt-Systems gezeigt. Die feldabhängigen Messungen der Reflektivität zeigen eine Änderung der transversalen Magnetisierungskomponente und somit einen rotationsbasierten Umkehrmechanismus. Die Messungen an der HTPt-Probe stützen die Annahme eines stark von der Kristallanisotropie geprägten magnetischen Umkehrmechanismus (peak- bzw. stufenartige Strukturen). Der Verlauf der senkrechten Magnetisierungskomponente im Falle des (111)-orientierten Probensystems unterscheidet sich auffällig. Dieser ist deutlich runder als im Vergleichssystem, die Rotation der magnetischen Momente verläuft also gleichmäßiger und wird weniger von der Kristallanisotropie beeinflusst.

Die in Abbildung 6-26 in den oberen Diagrammen abgebildeten Hysteresen sind repräsentative Beispiele aus den für Abbildung 6-25 herangezogenen azimutalen Messungen. In den unteren Fenstern ist hier jedoch gleichzeitig die Änderung der gemessenen Reflektivität aufgetragen, die wie oben beschrieben die Änderung der transversalen Magnetisierungskomponente in Abhängigkeit des äußeren Feldes darstellt. Diese Messungen wurden in einem maximalen Feld von ±800 Oe durchgeführt, welches ausreichend ist, um die Proben magnetisch zu sättigen.

Abbildung 6-26 zeigt weiterhin einen Vergleich der beiden untersuchten Probensysteme. In a) sind Messungen des HTPt-Probensystems gezeigt, in b) Messungen des NTPt-Systems. Die an beiden Probensystemen durchgeführten feldabhängigen Messungen der Reflektivität zeigen eine deutliche Änderung der transversalen Magnetisierungskomponente in Abhängigkeit der Probenorientierung zum externen Feld. Die Änderung der Transversalkomponente bei der HTPt-Probe verläuft jedoch abrupt, was sich bei den Messungen bei $\theta = 0°$ und $\theta = 30°$ in einer Peakstruktur sowie bei $\theta = 90°$, also senkrecht zur Feldkühlrichtung, in einer stufenartigen Struktur äußert. Diese Messungen unterstützen somit die Annahme eines stark von der Kristallanisotropie geprägten magnetischen Umkehrmechanismus, der durch die parallele Ausrichtung von Feldkühlrichtung und Kristallachsen weiter unterstützt wird. Der genaue Mechanismus der Magnetisierungsumkehr ist hier jedoch noch nicht bestimmbar. Eine weitere Auffälligkeit der Messung parallel zur Feldkühlrichtung $\theta = 0°$ ist, dass eine ausgeprägte Transversalkomponente lediglich für den absteigenden Hysteresenast zu sehen ist. Der Verlauf von negativen zu positiven Feldern verläuft ohne Änderung der transversalen Magnetisierungskomponente und muss somit auf einem domänenwandbasierten Mechanismus beruhen. Asymmetrien zwischen beiden Hysteresenästen treten auch für alle anderen Winkelorientierungen auf, werden aber für größere Winkel deutlich geringer.

Verglichen mit dem (100)-orientierten HTPt-System unterscheidet sich der Verlauf der senkrechten Magnetisierungskomponente im Falle des (111)-orientierten NTPt-Systems auffällig. Wie in Abbildung 6-26 b) zu sehen, ist dieser für einen weiten Winkelbereich deutlich runder als im Vergleichssystem, die Rotation der magnetischen Momente verläuft also gleichmäßiger und ist weniger von der Kristallanisotropie beeinflusst.

Die Ursache hierfür ist in der allgemein geringeren Anisotropie durch die reduzierten Korngrößen in dieser Probe zu finden, andererseits ist hier die Feldkühlrichtung auch nicht parallel zur vorliegenden Kristallorientierung ausgerichtet.

Eine Ausnahme bildet auch für das NTPt-Probensystem die Orientierung $\theta = 0°$, dort ist der Magnetisierungsverlauf der Transversalkomponente von ausgeprägt asymmetrischer Natur. Auffälligerweise wird in diesem Fall lediglich der aufsteigende Hysteresenast von einem Peak der Transversalkomponente begleitet, sein absteigendes Pendant weist keine Reflektivitätsänderung auf, womit auch hier ein domänenwandbasierter Umkehrmechanismus vorliegen muss. Das NTPt-Probensystem verhält sich also parallel zur Feldkühlrichtung gegensätzlich zu dem HTPt-Vergleichssystem.

Eine wichtige Charakteristik beider Proben ist, dass die Magnetisierungsumkehr in jedem Fall über die für eine Ausrichtung der Magnetisierung energetisch bevorzugte Feldkühlrichtung stattfindet.

Dies ist anhand der Orientierung der Transversalkomponenten erkennbar, die für beide Hysteresenäste stets parallel ist (untere Fenster in Abbildung 6-26). Daraus folgt, dass Umkehrprozesse mit einer Periodizität von 180° über den gleichen Pfad, jedoch in umgekehrter Richtung ablaufen, das heißt, dass der aufsteigende Ast einer Hysterese bei $\theta = \theta_0$ dem absteigenden Ast einer Hysterese bei $\theta = \theta_0 + 180°$ entspricht. Zur besseren Veranschaulichung der Ergebnisse dieses Kapitels ist in Abbildung 6-27 ein schematischer Überblick der gegenseitigen Orientierungen der Feldkühlrichtung (Exchange-Bias), der Anisotropieachsen, die hier vierzählig wie im Falle des HTPt-Systems dargestellt sind, sowie des externen Feldes und der Probenmagnetisierung gegeben. Die unterschiedliche magnetokristalline Anisotropie beider Probensysteme beeinflusst stark das Umkehrverhalten der Magnetisierung, die sich aber stets über die vom Feldkühlprozess induzierte leichte Richtung dreht.

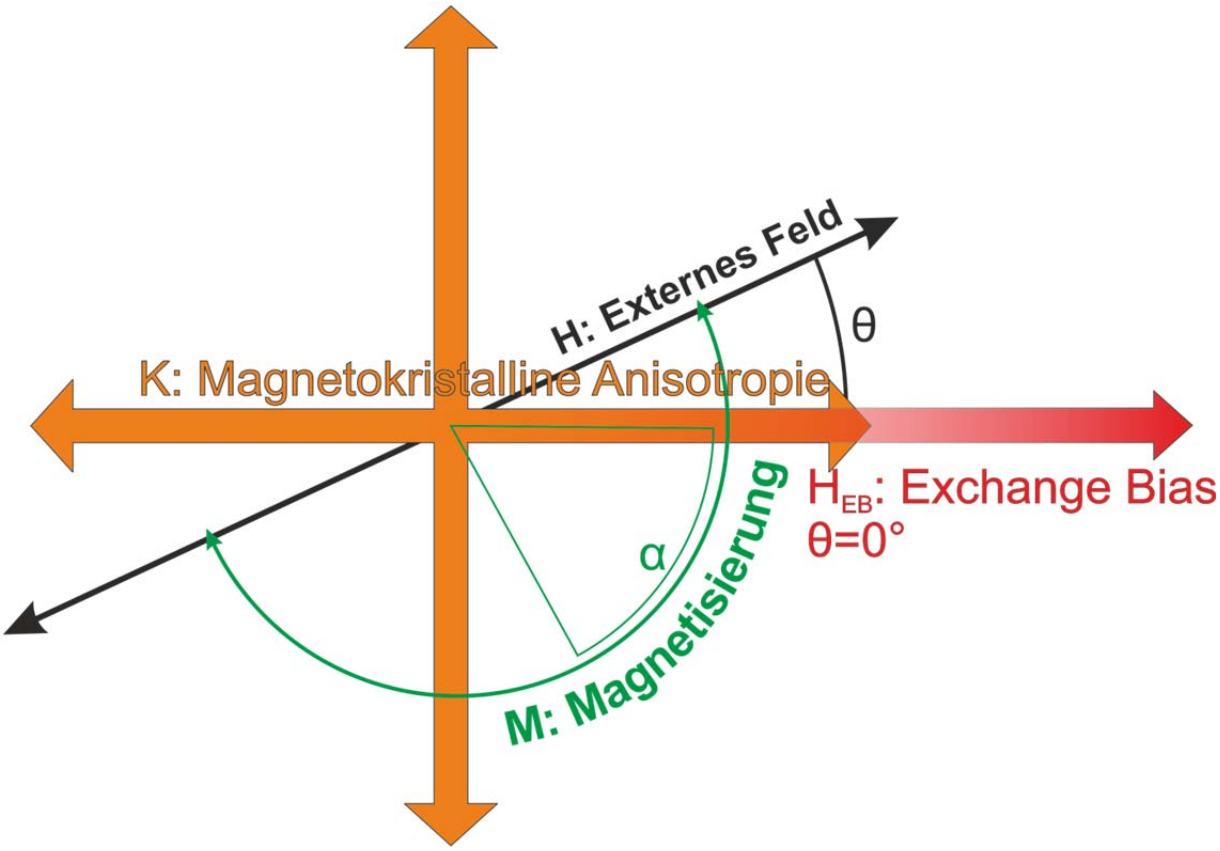

Abbildung 6-27: Geometrische Anordnung der maßgeblichen Beiträge zum winkelabhängigen magnetischen Verhalten. Die Änderung des externen Feldes H führt zu einer Rotation der Magnetisierung M auf einem Halbkreis um den Winkel θ zur leichten Richtung der Anisotropie (orangefarbener Kreuzpfeil). α bezeichnet den Winkel zwischen Magnetisierung und der leichten Richtung der Anisotropie Die Ausrichtung der Magnetisierung wird durch die magnetokristalline Anisotropie K (hier vierzählig wie beim HTPt-System) der Probe sowie durch die unidirektionale Anisotropie beeinflusst. Die Rotation der Magnetisierung verläuft in beiden Probensystemen stets über die durch den Exchange-Bias induzierte leichte Richtung θ=0° (siehe auch Abbildung 6-26).

6.2.5. FORC-Analyse der magnetischen Asymmetrien

Eine weitergehende Analyse des Umkehrprozesses bietet die FORC-Methode (vergleiche Kapitel 5.2.4.). Die in den Proben auftretenden Verteilungen von Wechselwirkungsfeldern, hier der Exchange-Bias, und Koerzitivfeldern können hier, wie in Abbildung 5-9 gezeigt, durch die Auftragung der FORC-Dichte (5.2) als Farb- oder Konturplot räumlich getrennt präsentiert werden. FORC-Messungen sowohl am HTPt-Probensystem als auch am NTPt-Probensystem sind in Abbildung 6-28 bzw. in Abbildung 6-29 dargestellt und zeigen eine Auswahl von FORC-Verteilungen beider Proben an repräsentativen Winkeln mit entscheidenden Änderungen der intrinsischen Feldcharakteristiken. Alle gezeigten FORC-Diagramme wurden nach der in Kapitel 5.2.4 beschriebenen Methode am MOKE gemessen und berechnet, die zur Messung gewählten Felder wurden dem Verlauf der einhüllenden Hysterese an-

gepasst, um Messzeit zu sparen. Die Auflösung des irreversiblen Bereichs der Magnetisierungsänderungen wurde davon nicht beeinträchtigt. Die gezeigte Feldauflösung beträgt in beiden Abbildungen 30 Oe, was einem Glättungsfaktor von SF=6 entspricht (siehe Abschnitt 5.2.4 und darin enthaltene Referenzen). Es wurden FORC-Diagramme für eine komplette Probenumdrehung im Winkelabstand von $\theta = 15°$ gemessen, die Schrittweite wurde allerdings in Winkelbereichen mit auffälligen Veränderungen der FORC-Verteilung auf angemessene Werte reduziert.

Die Abbildungen zeigen die FORC-Verteilungen nach Koerzitivfeldern und Wechselwirkungsfeldern aufgetragen, also nach Durchführung der in Abschnitt 5.2.4 beschriebenen Koordinatentransformation (siehe auch Abbildung 5-7). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden allgemeingültige Koordinatenachsen von -250 Oe bis 250 Oe für die Interaktionsfelder sowie von 0-200 Oe für die Koerzitivfelder gewählt, die Mitte der einzelnen Bilder in x-Richtung entspricht also einem Interaktionsfeld von $H_u = 0$. Zu beachten ist auch die durch die unterschiedliche Wahl der Koordinatenachsen gegebene Verzerrung der Diagramme entlang der H_C-Achse. Zur besseren Sichtbarkeit der Verteilungen wurde die Farbcodierung der einzelnen Diagramme angepasst. Während die rote Farbe immer einer FORC-Dichte von $\rho = 0$, also einem reversiblen Verhalten der Magnetisierung entspricht, entspricht das dunkelste Blau jeweils dem Maximalwert der berechneten FORC-Dichte.

Die bereits in den Hysteresemessungen deutlich gewordene Asymmetrie des Umkehrprozesses kann mit der FORC-Methode nun ebenfalls durch Messungen in entgegengesetzter Winkelorientierung bestätigt werden, da mit dieser Methode immer nur von negativer Sättigung hin zu positiver Sättigung gemessen wird. Liegt also eine Asymmetrie zwischen Magnetisierungsmessungen mit identischen Endpunkten, aber unterschiedlicher Rotationsrichtung vor, so ist diese Asymmetrie mittels zweier FORC-Messungen mit einem Winkelabstand von $\theta = 180°$ auflösbar.

Beginnend mit der Orientierung parallel zur Feldkühlrichtung, also $\theta = 0°$ und negativem Exchange-Bias, lässt sich der den magnetischen Umkehrprozess beschreibende Verlauf der FORC-Verteilungen getrennt für beide Probensysteme wie folgt unterteilen:

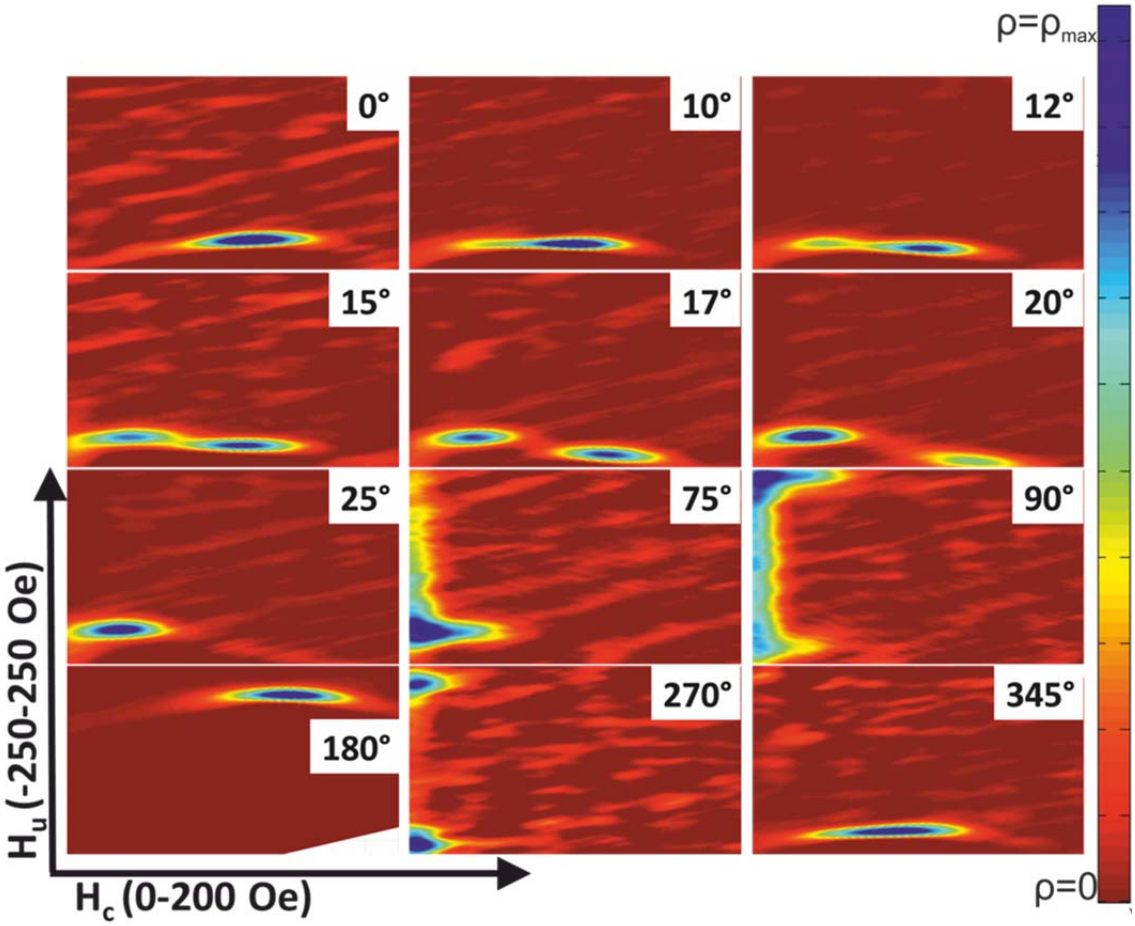

Abbildung 6-28: FORC-Messungen an einer (100)-orientierten HTPt-Probe an für eine Änderung der Verteilungsform repräsentativen Winkeln θ (vergleiche hierzu Abbildung 6-27). Die Einzelbilder zeigen jeweils FORC-Diagramme für einen Bereich der Wechselwirkungsfelder H_u von -250 Oe bis 250 Oe, der dargestellte Koerzitivfeldbereich erstreckt sich von 0-200 Oe. Der Farbcode zeigt maximale FORC-Dichten in blau, minimale in rot. Lediglich im ersten Quadranten ist eine Aufspaltung der Peaks zu beobachten. Die Asymmetrie der Halbebenen links und rechts der Feldkühlachse ist beispielsweise anhand der unterschiedlichen Ausprägungen der FORC-Dichte-Verteilung für 90° bzw. 270° zu sehen. Die Ursache der Aufspaltung der Verteilung ist die starke magnetokristalline Anisotropie dieser Probe, die zu irreversiblen Verläufen der Magnetisierungsumkehr an den leichten Richtungen des Kristalles führt.

Betrachtet man das (100)-orientierte HTPt-Probensystem (Abbildung 6-28), so tritt im Winkelbereich von $\theta = 0°$ bis $\theta = 10°$ eine ovale Verteilung der FORC-Dichte auf, die sich für zunehmende Winkel hin zu kleineren Koerzitivfeldern ausdehnt. Die geringe Ausdehnung der Verteilung weist auf ein nahezu gleichzeitiges Umdrehen aller magnetischen Momente hin, was mit den scharfen Peaks in den Messungen des transversalen Kerreffektes (Abbildung 6-26) korrespondiert. Ab $\theta = 12°$ beginnt ein Aufspalten der FORC-Verteilung, welches sich für $\theta = 15°$ fortsetzt. Die maximale Trennung der beiden Verteilungen wird bei $\theta = 17°$ erreicht. Für weitere Vergrößerung des Winkels zur Feldkühlrichtung beginnt die bei höheren Koerzitivfeldern gelegene Verteilung zu verblassen, bis sie schließlich bei einem Winkel von $\theta = 25°$ verschwindet.

Die nun vorherrschende, auf einen kleinen Bereich begrenzte Verteilung besteht nun für einen weiten Winkelbereich fort, äquivalent zu den breiten Seitenflügeln der azimutalen Charakteristik des Exchange-Bias-Feldes. Es lässt sich jedoch ab $\theta = 75°$ ein beginnendes Ausschmieren entlang der H_u-Achse und somit eine verbreiterte Verteilung von Wechselwirkungsfeldern feststellen, auch wenn das Verteilungsmaximum bei $H_u = H_{EB} \approx 200\ \mathrm{Oe}$ fortbesteht. Bei Einstellen einer senkrechten Orientierung zur Feldkühlrichtung, also $\theta = 90°$, entsteht eine um die Koerzitivfeldachse symmetrische Verteilung der FORC-Dichte, deren beide Maxima bei etwa ±200 Oe zu finden sind.

Die FORC-Verteilungen im Winkelbereich des zweiten Quadranten, also von $\theta = 90°$ bis $\theta = 180°$ entsprechen für den Großteil des Bereichs nahezu einer Spiegelung der Abbildungen des ersten Quadranten an der H_C-Achse. Der deutliche Unterschied zwischen dem ersten und zweiten Quadranten besteht allerdings darin, dass im zweiten Quadranten keinerlei Trennung der Peaks, wie bei $\theta = 15°$ gesehen, auftritt.

Weitergehende Messungen im dritten Quadranten bestätigen die Asymmetrie der Magnetisierungsumkehr. Anstatt eines identischen Verhaltens der FORC-Verteilungen verglichen mit dem ersten Quadranten liefern die gezeigten Diagramme eine weitaus schärfer ausgebildete Verteilung als die jeweiligen Gegenstücke im ersten Quadranten und somit eine erhöhte Irreversibilität des Umkehrverhaltens. Ebenso ist auch dort keine Auftrennung in zwei verschiedene Peaks zu beobachten, stattdessen verläuft die Änderung der Verteilungsform zunächst über eine Reduktion des Koerzitivfeldes und schließlich ebenso wie in den anderen Quadranten über eine Ausschmierung, die hier jedoch deutlich schwächer ausfällt, wie auch das Diagramm bei $\theta = 270°$ im Vergleich mit der Messung bei $\theta = 90°$ zeigt.

Messungen im vierten Quadranten führen von der zur H_C-Achse symmetrischen Verteilung bei $\theta = 270°$ wieder zurück zur ovalen Verteilung mit maximalem Koerzitivfeld, die bei $\theta = 360°$ auftritt, jedoch erneut ohne die Aufspaltung der Peaks, die noch in der ersten Halbebene festzustellen war und aufgrund der identischen Projektion der Feldachse auf die Feldkühlrichtung (siehe dazu auch Abbildung 6-27) für eine perfekte kubische Symmetrie zu erwarten gewesen wäre.

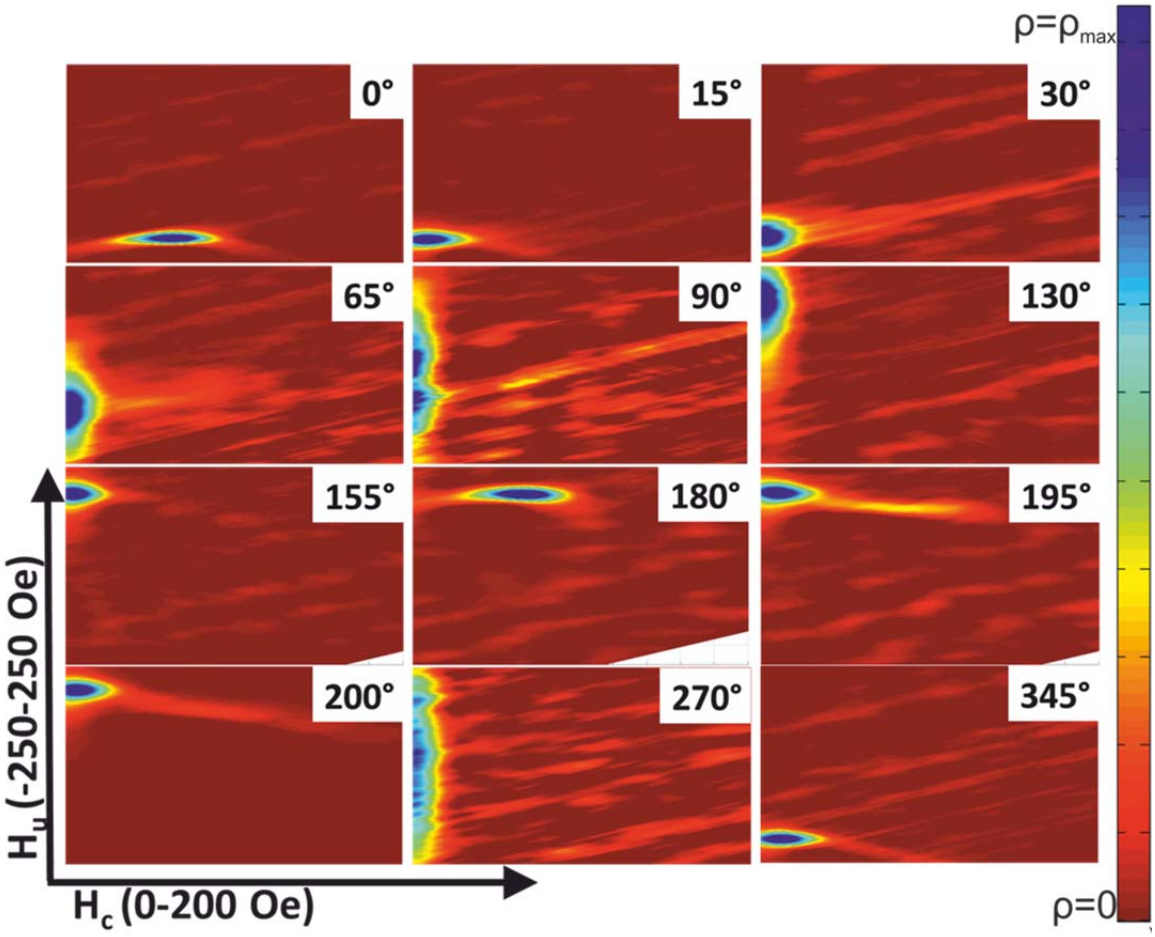

Abbildung 6-29: FORC-Messungen an einer (111)-orientierten NTPt-Probe an für eine Änderung der Verteilungsform repräsentativen Winkeln θ (vergleiche hierzu Abbildung 6-27). Die Einzelbilder zeigen jeweils FORC-Diagramme für einen Bereich der Wechselwirkungsfelder H_u von -250 Oe bis 250 Oe, der dargestellte Koerzitivfeldbereich erstreckt sich von 0-200 Oe. Der Farbcode zeigt maximale FORC-Dichten in blau, minimale in rot. Der winkelabhängige Verlauf der FORC-Dichte ist deutlich symmetrischer als im Falle des HTPt-Systems (vgl. Abbildung 6-28), die Kristallanisotropie ist in diesem System deutlich weniger ausgeprägt.

Das sich für das NTPt-Probensystem aus dem FORC-Verfahren ergebende Bild ist wie folgt (siehe Abbildung 6-29):

Die FORC-Messung bei 0° offenbart ebenso wie im Falle der HTPt-Probe eine ovale Verteilung, jedoch bei niedrigerem Koerzitivfeld und somit bei kleinen Winkeln eine kollektive Umkehr der Magnetisierung, was auch hier mit scharfen Maxima der transversalen Hysteresen korrespondiert (vgl. Abbildung 6-26). Im Gegensatz zur FORC-Verteilung der HTPt-Probe behält die Verteilung der NTPt-Probe die kompakte ovale Form über einen wesentlich kleineren Winkelbereich bei. Bereits ab $\theta = 30°$ beginnt ein Ausschmieren der Verteilung, welches sich für größere Winkel weiter verstärkt. Bei $\theta = 65°$ liegt der Mittelwert der Verteilung bereits bei nur noch etwa 120 Oe. Bei $\theta = 90°$ wird schließlich eine maximale Ausdehnung erreicht, die Verteilung ist nun um $H_u = H_{EB} = 0$ symmetrisch. Für den zweiten Quadranten verläuft die Entwicklung der FORC-Verteilung äquivalent zum ers-

ten Quadranten jedoch gespiegelt an der H_C-Achse. Die konzentrierte ovale Verteilung wird bei $\theta = 155°$ erreicht, für weitere Rotation der Probe beginnt eine Ausdehnung zu größeren Koerzitivfeldern hin, die maximale Ausdehnung in H_C-Richtung wird bei $\theta = 180°$ erreicht. Die weitere Entwicklung der FORC-Verteilung im dritten Quadranten entspricht nahezu der im zweiten Quadranten. Ebenso stimmt die Entwicklung der FORC-Dichte im vierten Quadranten mit der im ersten Quadranten überein.

Die noch im Falle des HTPt-Systems beobachteten Asymmetrien sind im NTPt-System kaum erkennbar. Die Asymmetrie der Hysteresekurven ist allerdings im Vergleich der Diagramme bei $\theta = 15°$ und $\theta = 195°$ in Abbildung 6-29 zu erahnen, während die Asymmetrie bezüglich der Feldkühlachse in diesem System nicht auftritt.

Ein Vergleich beider Proben offenbart einige auffällige Unterschiede, die weitestgehend auf die unterschiedlichen kristallinen Eigenschaften zurückzuführen sind.

Zusammengefasst lassen sich in den FORC-Messungen am HTPt-System zwei Anisotropien unterscheiden. Die erste Asymmetrie tritt zwischen Messungen mit einem Winkelunterschied von 180° auf und beschreibt somit die Asymmetrie des auf- und des absteigenden Hysteresenastes, die wie zu sehen waren (Abbildung 6-26), über den gleichen, durch die Feldkühlrichtung vorgegebenen Pfad, verlaufen. Eine solche Anisotropie ist in Exchange-Bias Systemen häufig zu finden und konnte, wie bereits in Abschnitt 4.3.9 beschrieben, durch eine Verschiebung des Stoner-Wohlfarth-Asteroiden durch die unidirektionale Anisotropie beschrieben werden [44]. Die physikalische Ursache dieser Asymmetrie ist in unterschiedlichen Umkehrprozessen der Magnetisierung zu vermuten, deren Existenz bereits über die Messung der transversalen Komponenten gezeigt wurde.

Die zweite auftretende Asymmetrie tritt bezüglich der durch die Feldkühlrichtung definierten Achse auf und äußert sich beispielsweise in der Auftrennung der FORC-Dichte um $\theta = 15°$, was bei $\theta = 345°$ nicht der Fall ist. Ebenso ist diese Asymmetrie in den Diagrammen bei $\theta = 90°$ und $\theta = 270°$ zu erkennen. Im ersten Fall tritt eine deutliche Verschmierung auf, während im zweiten Fall zwei klar definierte Maxima der FORC-Dichte bei etwa ±200 Oe erkennbar sind. Die Ursache dieser Asymmetrie liegt wahrscheinlich in einer nicht parallelen Anordnung der Anisotropieachsen des Ferromagneten und der Feldkühlrichtung. Literaturstudien zu dieser Art der Asymmetrie gehen davon aus, dass diese Anordnungen von Grenzflächenrauigkeiten hervorgerufen wird, die eine Umorientierung der ferromagnetischen Anisotropieachse hervorruft (vgl. Kapitel 4.3.9. und die darin angegebenen Referenzen [75, 76]).

Während die Asymmetrie bezüglich der Magnetisierungsumkehr in abgeschwächter Form auch beim NTPt-System auftritt, ist die Asymmetrie bezüglich der Feldkühlachse nur für das HTPt-Probensystem feststellbar. Ebenso sind im NTPt-System keine Aufspaltungen der FORC-Verteilung zu registrieren. Auch ist für dieses System eine deutlich ausgeprägtere Verschmierung bereits bei kleinen Winkeln

festzustellen. Diese stärkere Ausschmierung ist die Folge des bereits mittels des transversalen Kerr-Effektes aufgedeckten rotationsbasierten Umkehrmechanismus des NTPt-System.

6.2.6. Reversible und irreversible Vorgänge in der Magnetisierungsumkehr

Auch wenn die bislang beschriebenen Untersuchungen zur magnetischen Charakterisierung schon einige Informationen über die unterschiedlichen Charakteristiken der magnetischen Umkehrmechanismen in den untersuchten Probensystemen erbrachten, ist bislang noch keine genauere Untersuchung der reversiblen und irreversiblen Vorgänge erfolgt. Dies ist nicht alleine anhand von Hysteresemessungen möglich, auch wenn dort bereits durch die Messungen des transversalen Kerr-Effektes Hinweise auf domänenwandbasierte oder rotationsbasierte Mechanismen mit ihren charakteristischen Eigenschaften erhalten wurden. Für Messungen, bei denen die magnetokristalline Vorzugsrichtung und die Magnetfeldachse nicht parallel orientiert sind, lassen sich jedoch keine Aussagen über den vorliegenden Umkehrmechanismus treffen. Wie im Kapitel 5.2.4 beschrieben, lassen sich hingegen mit der in FORC-Methode reversible und irreversible Magnetisierungsvorgänge trennen. Während die reversiblen Vorgänge als eine durch die Glättung der Kurven verbreiterte Deltafunktion bei $H_C = 0$ auftreten, sind die irreversiblen Vorgänge als nicht verschwindende FORC-Dichten für endliche Koerzitivfelder identifizierbar [90]. Diese Analyse wurde nun auch für die HTPt- und NTPt-Probensysteme vorgenommen. In Abbildung 6-30 a) sind zunächst noch einmal winkelabhängige Farbdiagramme der FORC-Dichten des HTPt-Systems im ersten und zweiten Quadranten[9] $\left(\theta = 0° \text{ bis } \theta = 90°\right)$ des zur Beschreibung der Proben verwendeten Koordinatensystems präsentiert, diese stellen abgesehen von den im vorherigen Kapitel betrachteten Asymmetrien einen vollständigen Überblick über alle erreichbaren Exchange-Bias und Koerzitivfeldwerte dar. Exchange-Bias und Koerzitivfeld sind hierbei als Polardiagramme aufgetragen, die Daten entsprechen denen in Abbildung 6-25 a). Aus den gezeigten Diagrammen wird nun das Integral der FORC-Dichte über die Interaktionsfeldkoordinate gebildet und auf die Koerzitivfeldachse projiziert. Es ist zu beachten, dass aufgrund der Glättung der Kurven im Zuge der Datenverarbeitung eine Verbreiterung der Verteilungen erhalten wird und somit für niedrigen Koerzitivfelder keine scharfe Trennung von reversiblen und irreversiblen Prozessen erhalten werden kann. Dies ist im Falle der Messung bei $\theta = 90°$ zu sehen, wo die Maxima am oberen und unteren Rand der Verteilung irreversible Prozesse wiederspiegeln, während die Verschmierung dazwischen auf reversiblen Prozessen basiert. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 6-30 b) gezeigt.

---

[9] Die Wahl dieser Quadranten wurde aufgrund der besseren Datenqualität im Vergleich zu den ersten beiden Quadranten getroffen.

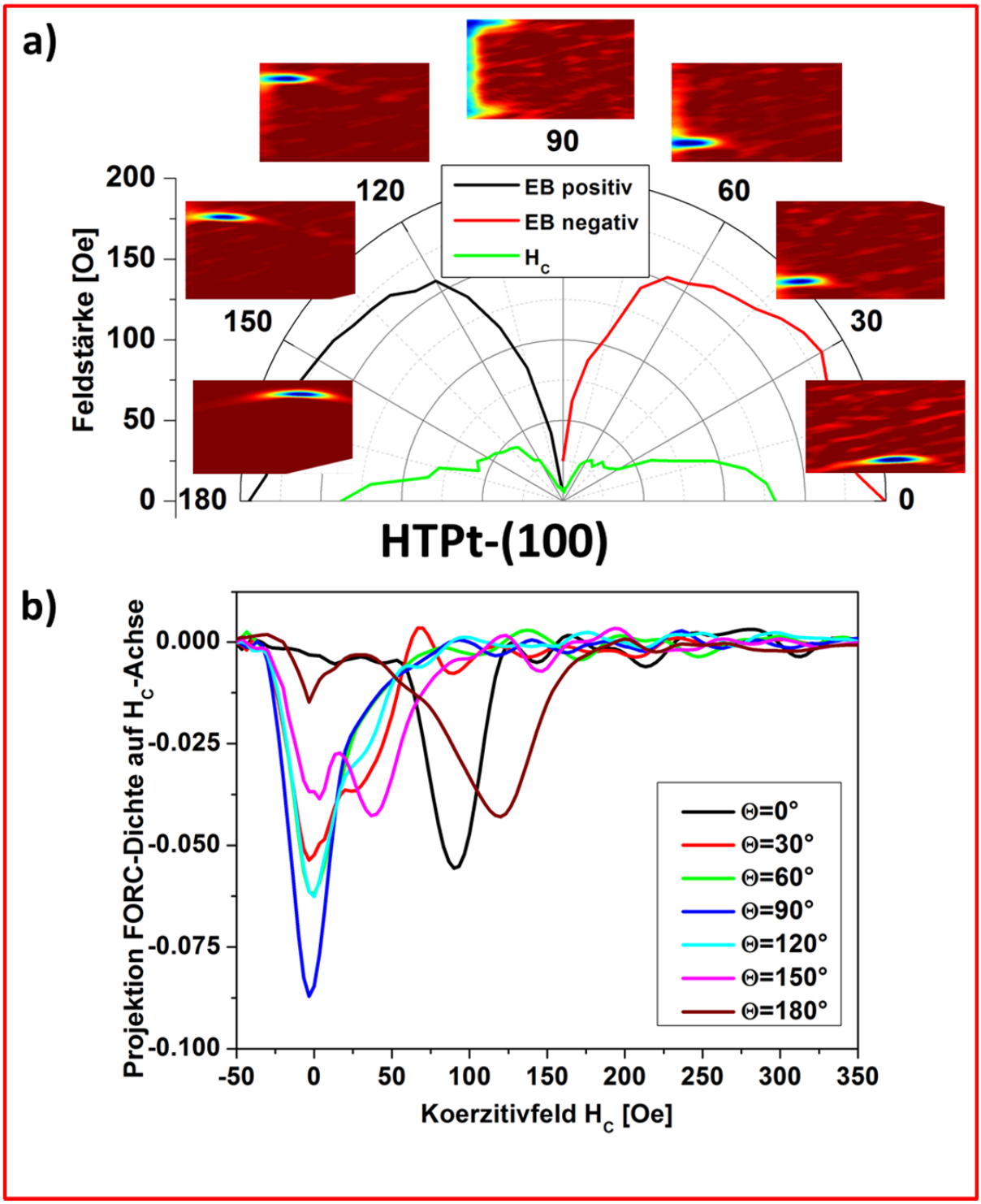

Abbildung 6-30: Analyse des reversiblen und irreversiblen Umkehrverhaltens des HTPt-Probensystem mittels FORC. In a) sind nochmals Farbdiagramme der FORC-Dichte bei verschiedenen Probenwinkeln innerhalb des dritten und vierten Quadranten gezeigt. b) zeigt die integrierte und dann auf die H_C-Achse projizierte FORC-Dichte entlang der H_u-Koordinate (senkrechte Achse in den Farbdiagrammen). Der reversible Beitrag zur Magnetisierung findet sich bei H_C=0, der irreversible Beitrag bei höheren Koerzitivfeldern. Die Auflösung der Methode ist durch die Glättung der Kurven deutlich reduziert, es kommt somit zu einem Überlapp beider Beiträge.

Man sieht dort ein Maximum der reversiblen Magnetisierung für die Probenorientierung senkrecht zur Feldkühlrichtung, also $\theta = 90°$. Je größer die Projektion der Feldachse auf die Feldkühlrichtung

wird, je größer wird der irreversible Anteil der Magnetisierung, der sich durch eine Verbreiterung der Kurven in Abbildung 6-30 b) hin zu größeren Koerzitivfeldern äußert. Für 150° zeigt sich eine ausgewogene Verteilung zwischen reversiblen und irreversiblen Vorgängen, für 120° bzw. 60° ist der Vorgang bereits stark reversibel. Selbst bei einer Orientierung von 90° ist jedoch immer noch eine Verbreiterung der Projektion hin zu größeren H_C-Werten zu erkennen, die die irreversiblen Anteile nahe der Sättigungsmagnetisierung (vgl. Abbildung 6-24) repräsentieren. Das maximale Koerzitivfeld wird für $\theta = 180°$ erreicht, was erneut die Asymmetrie des azimutalen Magnetisierungsverhaltens dieses Probentypes bestätigt, da das Koerzitivfeld bei $\theta = 0°$ auffällig kleiner ist. Ebenso ist bei 0° noch ein reversibler Anteil zu erkennen, was mit den transversalen Hysteresemessungen in Abbildung 6-26 korreliert. Da FORC immer nur in aufsteigender Feldrichtung gemessen wird und so den absteigenden Hysteresenast charakterisiert, zeigt die FORC-Messung bei 180° eine Charakterisierung des aufsteigenden Astes in der Messung bei $\theta = 0°$ des HTPt-Systems, dass in Abbildung 6-26 a) keine Transversalkomponente und somit mutmaßlich domänenwandbasiertes Umkehrverhalten zeigt. Der absteigende Ast in dieser Abbildung zeigt hingegen eine deutliche Transversalkomponente, also einen stärkeren Anteil an Magnetisierungsrotation, was sich in der Analyse der FORC-Diagramme tatsächlich in einem höheren reversiblen Anteil äußert.

Äquivalente Messungen zum NTPt-System werden in Abbildung 6-31 präsentiert. Dort wurden für die Analyse der reversiblen und irreversiblen Verteilungen ebenfalls die Messungen der ersten zwei Quadranten des Koordinatensystems in Abbildung 6-27 gewählt.

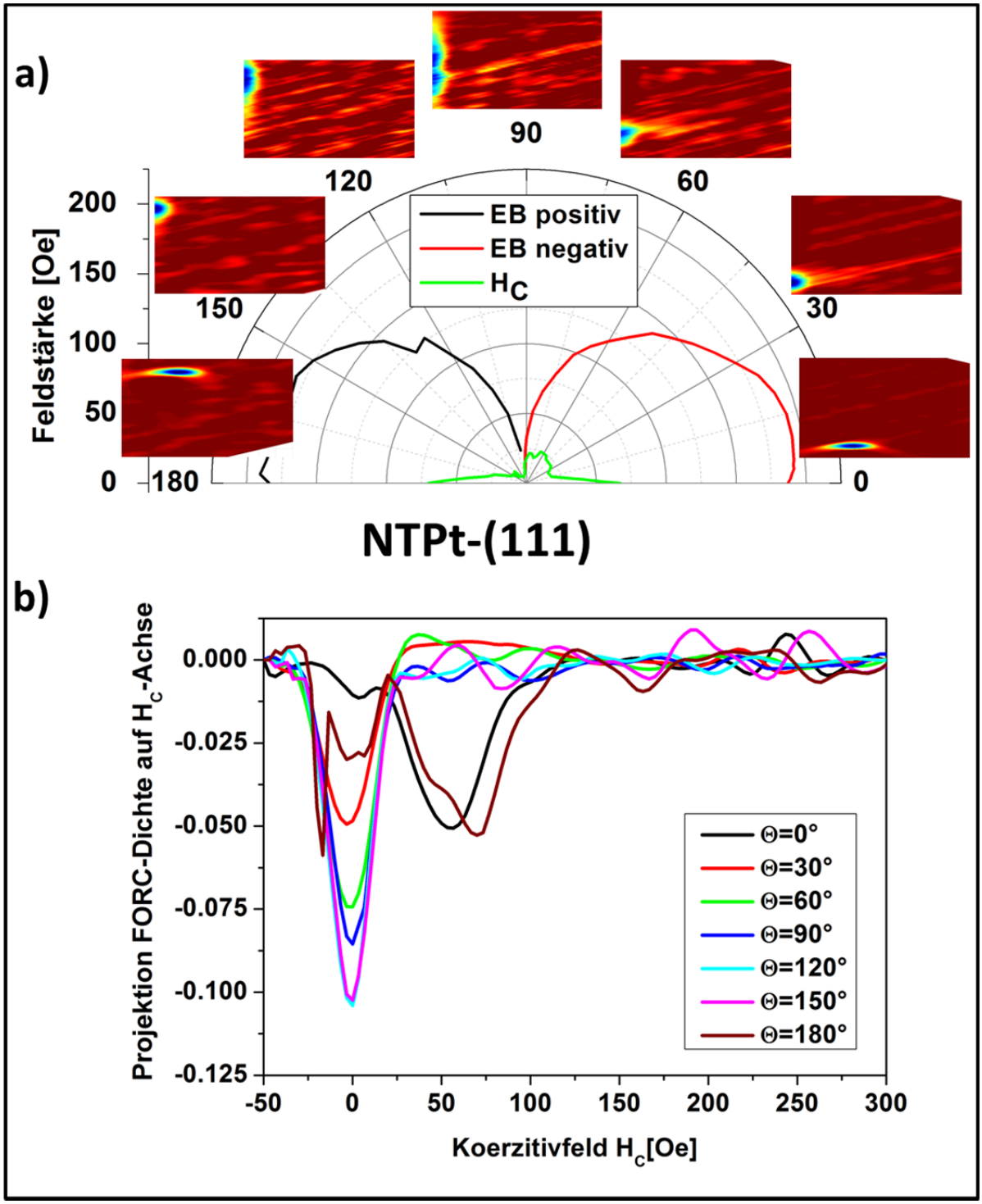

Abbildung 6-31: Analyse des reversiblen und irreversiblen Umkehrverhaltens des NTPt-Probensystem mittels FORC. In a) sind nochmals Farbdiagramme der FORC-Dichte bei verschiedenen Probenwinkeln innerhalb des ersten und zweiten-Quadranten gezeigt. b) zeigt die integrierte und dann auf die H_C-Achse projizierte FORC-Dichte entlang der H_u-Koordinate (senkrechte Achse in den Farbdiagrammen). Der reversible Beitrag zur Magnetisierung findet sich bei H_C=0, der irreversible Beitrag bei höheren Koerzitivfeldern. Die Auflösung der Methode ist durch die Glättung der Kurven deutlich reduziert, es kommt somit zu einem Überlapp beider Beiträge.

Die höhere Symmetrie der Magnetisierungsumkehr dieses Systems ist an der nahezu identischen Position der Koerzitivfelder für Messungen mit identischer Projektion auf die Feldkühlachse in Abbil-

dung 6-31 b) zu sehen, leider erzeugt das hohe Rauschen in den Messungen starke Schwankungen des Absolutwertes des Integrals entlang der Interaktionsfeldachse. Dennoch ist für Winkel $\theta > 30°$ kein irreversibler Beitrag der Magnetisierung mehr festzustellen, das Umkehrverhalten dieser Probe läuft also über einen weiten Bereich tatsächlich über kohärente Rotation ab. Vergleicht man auch hier die Messungen bei 0° und 180°, so meint man in Abbildung 6-31 b) einen stärkeren reversiblen Anteil für die Messung bei 180° feststellen zu können, was wiederum mit der Stärke des transversalen Kerr-Effektes in Abbildung 6-26 b) korrelieren würde, allerdings ist das Rauschen des Signals zu stark, um diese Schlussfolgerung mit absoluter Sicherheit treffen zu können.

Trotz des nicht optimalen Signal-zu-Rausch Verhältnisses gelingt es mit diesen Analysen der reversiblen und irreversiblen Anteile dennoch, weitere Aufschlüsse über die Verknüpfung des magnetischen Umkehrverhaltens mit der Kristallstruktur zu erhalten. Die Anteile reversibler und irreversiblen Vorgänge in beiden Probensystemen divergieren deutlich, so zeigt die das stark durch die Kristallanisotropie beeinflusste HTPt-System ein weitaus ausgeprägteres irreversibles und somit auf der Verschiebung von Domänenwänden basierendes Verhalten als das isotropere NTPt-System, wo über weite Winkelbereiche eine Rotation der Magnetisierung stattfindet. Die augenscheinliche Asymmetrie der Hysteresekurven des HTPt-Systems wird durch die Analyse der reversiblen und irreversiblen Vorgänge bestätigt, ebenso wie die Vermutung unterschiedlicher Umkehrmechanismen parallel und antiparallel zur Feldkühlrichtung, die in der hier gezeigten Analyse ebenfalls zu Tage treten.

6.2.7. Zusammenfassung der Magnetometrieergebnisse

Zusammengefasst erbrachte die magnetische Charakterisierung der beiden FeMn/Co-Probensysteme folgende Ergebnisse:

Die temperaturabhängigen Messungen mittels SQUID ergaben eine stärkere Temperaturabhängigkeit des ungeordneteren NTPt-Systems. Dies wurde der höheren Anzahl an Korngrenzen in diesen Proben zugeschrieben, die Orte gestörter Kristallsymmetrie und erhöhter Anisotropie darstellen und somit zu einer erhöhten Anzahl möglicher „Pinningzentren“ führen.

Eine Untersuchung der Schnittpunkte der Hysteresekurven mit der externen Feldachse ($H_{C1,2}$) ergab, dass der Schnittpunkt des aufsteigenden Hysteresenastes H_{C2} kaum eine Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, während der Schnittpunkt des absteigenden Astes deutlich beeinflusst wird.

Dies konnte durch das Zusammenspiel von gepinnten und rotierbaren magnetischen Momenten erklärt werden. Die gepinnten Momente unterstützen die Magnetisierungsumkehr parallel zu ihrer Orientierung, also auf dem aufsteigenden Hysteresenast, während sie die Magnetisierungsumkehr für den absteigenden Ast erschweren. Die Zunahme an gepinnten Momenten kompensiert also für den aufsteigenden Ast die durch die verringerte Temperatur erschwerte Magnetisierungsumkehr,

während für den absteigenden Ast beide Effekte in die gleiche Richtung wirken, was zu einer Erhöhung des Koerzitivfeldes H_{C1} mit sinkender Temperatur führt.

Die MOKE-Messungen zur Bestimmung der Einflüsse der Kristallstruktur auf die magnetischen Eigenschaften der Proben erbrachten folgende Resultate:

- Das HTPt-Probensystem zeichnet sich durch eine hohe magnetokristalline Anisotropie aus, die zunächst an der plateauartigen Struktur des azimutalen Verlaufes des Exchange-Bias verdeutlicht wird, welcher Einflüsse der vierzähligen Kristallsymmetrie aufweist.
- Die Betrachtung der Hysteresekurven der longitudinalen Magnetisierung gibt bereits Hinweise auf irreversibles Verhalten über den gesamten Winkelbereich hinweg. Eine Analyse der transversalen Magnetisierungskomponente bringt das Ergebnis, dass die Magnetisierungsumkehr stets über die durch die Feldkühlrichtung definierte leichte Richtung stattfindet, die in diesem System zusätzlich mit einer leichten Richtung der Kristallanisotropie einhergeht. Hysteresemessungen mit einem gegenseitigen Winkelunterschied von 180° sind also spiegelsymmetrisch bezüglich der Magnetisierungsachse, was sich auch in den azimutalen Abhängigkeiten von Exchange-Bias und Koerzitivfeldern wiederspiegelt.
- Eine weiterführende Analyse der irreversiblen Vorgänge mittels der FORC-Methode bringt klar verschiedene Asymmetrien des Magnetisierungsprozesses zu Tage. Zunächst liegt für das HTPt-System eine Asymmetrie bezüglich der Magnetisierungsumkehr bei fester Probenorientierung vor, also für Messungen parallel und antiparallel zur Feldkühlrichtung. Dies ist eine für Exchange-Bias-Systeme charakteristische Eigenschaft, die durch die in Abbildung 4-28 gezeigte Verschiebung des Stoner-Wohlfarth-Asteroiden zurückgeführt werden kann und die durch unterschiedliche Umkehrmechanismen der Magnetisierung entlang der entgegengesetzten Orientierungen hervorgerufen wird, was im Übrigen auch an den unterschiedlichen Peakhöhen in den Transversalmessungen erkennbar ist. Es existiert jedoch ebenfalls eine Asymmetrie bezüglich der Feldkühlachse, ein Effekt, der insbesondere in der Aufspaltung der Verteilung bei $\theta = 15°$ erkennbar ist, die für die Messung bei $\theta = 345°$ trotz der identischen Projektion auf die Feldkühlrichtung nicht auftritt. Vergleiche mit Literaturstudien legen nahe, dass es sich hierbei um eine nicht parallele Anordnung der Anisotropieachse des Ferromagneten zur Feldkühlrichtung handelt, die von Grenzflächenrauigkeiten hervorgerufen wird.
- Zuletzt erbrachte eine Analyse der Reversibilität des Ummagnetisierungsverhaltens, die auch mittels der FORC-Methode durchgeführt wurde, ausgeprägte irreversible Anteile über den ganzen Winkelbereich des HTPt-Systems. Dies weist auf ausgeprägte Beiträge eines domänenwandbasierten Umkehrverhaltens hin, das durch die ausgeprägte Kristallanisotropie hervorgerufen wird.

- Das NTPt-Probensystem besitzt durch die vier energetisch äquivalenten Untergitter eine geringere magnetokristalline Anisotropie, die azimutale Messung des Exchange-Bias zeigt einen sinusförmigen Verlauf, das Koerzitivfeld ist reduziert, sein azimutaler Verlauf erscheint wesentlich symmetrischer als der des HTPt-Systems.
- Auch im NTPt-System findet die Umkehr der Magnetisierung stets über die durch den Feldkühlvorgang vorgegebene leichte Richtung statt, die reduzierte Anisotropie führt jedoch zu einem stetigeren Verlauf der Magnetisierungsänderung, als es für das Vergleichssystem der Fall ist.
- Die FORC-Diagramme zeigen eine deutlich stärkere Ausschmierung der Verteilung, die äquivalent zu der abgerundeten Struktur der transversalen Magnetisierungskomponente ist. Des Weiteren belegen die FORC-Messungen die starke Symmetrie bezüglich der Projektion auf die Feldkühlachse. Asymmetrien bezüglich der Umkehr in oder gegen die Feldkühlrichtung sind nur für kleine Winkel bemerkbar.
- Die Ausschmierung der FORC-Verteilungen konnte in der Analyse der Reversibilität als Beiträge reversiblen Ummagnetisierungsverhaltens identifiziert werden, es liegt im NTPt-System also über weite Winkelbereiche ein rotationsbasierter Umkehrmechanismus der Magnetisierung vor.

Als Fazit dieses Kapitels kann festgehalten werden, dass für beide Probensysteme eine ausführliche Charakterisierung ihrer magnetischen Eigenschaften erhalten wurde, die die strukturelle Charakterisierung in Abschnitt 6.1 logisch fortsetzt. Die ausgeprägtere Anisotropie des HTPt-Systems zeigt deutliche Einflüsse auf dessen magnetisches Verhalten, während die Anisotropie des NTPt-Systems im Wesentlichen von der Induktion einer magnetokristallinen leichten Richtung durch den Feldkühlprozess beeinflusst wird.

Jedoch wurde mit der magnetischen Charakterisierung in diesem Kapitel noch keine mikroskopische Analyse der Eigenschaften der magnetischen Momente geliefert. Dies soll nun im folgenden Kapitel mittels Röntgenabsorptionsmessungen geschehen.

6.3. Röntgenabsorptionsmessungen XAS/XMCD

6.3.1. Vorhergegangene Untersuchungen/Motivation dieser Arbeit

Ein wesentliches Ziel dieser Dissertation war es, erstmals in umfassend strukturell und magnetisch charakterisierten epitaktischen FeMn/Co Exchange-Bias Systemen Informationen über die element-selektiven Spin- und Bahnmomente des rotierbaren unkompensierten Mn und Fe Anteils zu erhalten. Es galt systematisch Korrelationen der Struktur/Morphologie und des Hystereseverhaltens mit diesen atomaren Größen aufzudecken.

Es existieren zwei frühere XAS/XMCD Untersuchungen an ähnlichen Systemen, die einen Hinweis auf das Vorkommen von entsprechenden rotierbaren Fe- und Mn-Momenten erbringen. In einer gesputterten FeMn(7nm)/Co(2nm)-Probe wird von einem mittleren Fe Moment in der Größenordnung 0.1 μ_B bei einem verschwindendem Mn Moment von kleiner als 0,05 μ_B berichtet [126]. In unserer Arbeitsgruppe fand Sebastian Brück im Rahmen seiner Dissertation [41] ein rotierbares Fe-Spin- und Bahnmoment von 1,1 μ_B bzw. 0,1 μ_B in einem ebenfalls gesputterten FeMn/Co-System. Daneben wurde in dieser Arbeit ein Mn-XMCD Signal entsprechend einem Moment von etwa 0,06 µB ermittelt. Diese Resultate dienten allerdings lediglich als Basis für anschließende Röntgenreflektometrie-studien, die die Tiefenverteilung der gepinnten Momente und parallel deren Spin- und Bahncharakter bestimmen sollten. Tatsächlich wurde in diesen einfach gesputterten Proben ein stark dominanter Bahnanteil gefunden, der jedoch noch nicht quantifizierbar war.

Die Aufgabe dieser Arbeit war mittels XAS/XMCD Messungen erstmals eine quantitative Analyse der erhaltenen Spektren im Hinblick auf den dominanten unkompensierten rotierbaren Anteil in gut definierten und systematisch bezüglich ihrer Struktur und Magnetisierungsverhalten variierten Systemen zu erhalten. Parallel zu den Röntgenabsorptionsmessungen wurden elementspezifischen Hysteresen aufgenommen, die Aussagen über die magnetische Kopplung der Einzelelemente erlauben.

Das System FeMn/Co bietet sich aus mehreren Gründen exzellent für XAS/XMCD Studien an. Wegen der hohen Kopplungsstärke an der Grenzfläche [2] und den bisherigen Untersuchungen sind deutliche messbare Signale zu erwarten. Alle 2p→3d-Übergänge der verwendeten Übergangsmetalle liegen innerhalb einer Undulatorharmonischen und sind am Synchrotron zugänglich (siehe Kapitel 5.3.4). Dieser Energiebereich liegt zwischen 400 eV und 1200 eV und somit exakt im Bereich weicher Röntgenstrahlung. Die Spektren selbst sind noch auf einen weitaus engeren Energiebereich beschränkt, die Mn-Kanten beginnen bei 635 eV, die Co-Kanten enden bei etwa 810 eV. Somit kann eine elementspezifische Röntgenabsorptionsuntersuchung aller beteiligten Elemente effektiv durch-

geführt werden. Aus den XAS/XMCD Signalen lassen sich mit Hilfe der Summenregeln mittlere atomare magnetische Momente separiert in ihren Spin- und Bahnanteil extrahieren (siehe 5.3.2). Das sogenannte „Branching-Ratio“ des XAS-Signales liefert über die Momentenanalyse Informationen über die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung (siehe 5.3.3). Zusätzliche Messungen im Fluoreszenzkanal (TFY, vergleiche 5.3.8) ermöglichen die Überprüfung, inwieweit die magnetischen Momente an der Grenzfläche lokalisiert sind. Weiterhin lässt sich durch einem Vergleich der Spektren am Co und Fe bzw. Mn die effektive Dicke der magnetisch aktiven Schicht erhalten.

6.3.2. Ergebnisse der XAS/XMCD-Untersuchungen am HTPt-System

Abbildung 6-32 zeigt ein mit linearer Strahlpolarisation im Fast-Mode gemessenes Übersichtsspektrum eines HTPt-Probensystems mit dem bekannten Schichtaufbau (siehe Abbildung 6-1), die Dicke der FeMn-Schicht beträgt 8 nm, die der Co-Schicht 4 nm. Zu sehen sind die L-Kanten der Übergangsmetalle Fe, Mn und Co. Die obenliegende Cobaltschicht erzeugt ein deutliches Absorptionssignal um 800 eV, während die Signale der vom Cobalt bedeckten FeMn-Schicht deutlich abgeschwächt sind. Die Mn L-Kanten sind bei etwa 640 eV (L_3-Kante) und 651 eV (L_2-Kante) zu finden, die Eisenkanten bei etwa 708 eV (L_3) und 721 eV (L_2). Weiterhin erkennt man in diesem Spektrum eine nahezu identische Höhe der weißen Linien der Fe- und Mn-Spektren (siehe auch im Einschub in Abbildung 6-32), was auch unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Lochzahlen auf eine ausgewogene Verteilung beider Elemente in der Legierungsschicht schließen lässt und die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung (siehe Kapitel 6.1.1), insbesondere der XPS Messungen in Abbildung 6-9, bestätigt.

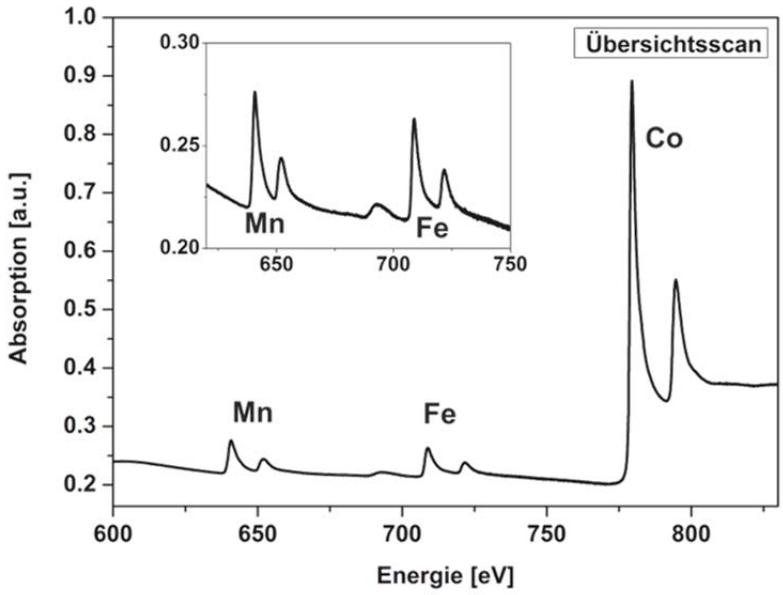

Abbildung 6-32: XAS-Übersichtsscan der L-Kanten eines HTPt-Probensystems, die Absorptionskanten der vergrabenen FeMn-Schicht sind gegenüber der darüber liegenden Co-Schicht deutlich abgeschwächt. Der Einschub zeigt eine Vergrößerung der Mn- und Fe-Kanten.

Für eine genauere Betrachtung der gemessenen Spektren soll mit einer Analyse der obenliegenden Co-Schicht begonnen werden. Die zugehörigen Spektren, beide mit positiver Helizität gemessen, sowie das daraus resultierende XMCD-Differenzsignal der rotierbaren Momente sind in Abbildung 6-33 gezeigt. Die Berechnung des XMCD-Differenzsignals folgt dem in Abbildung 5-23 gezeigten Schema. Die Legende in Abbildung 6-33 sowie in allen folgenden Abbildungen ist wie folgt zu lesen:

***pos (positiv)* oder *neg (negativ)* bezeichnen die Helizitäten der Strahlpolarisation, *N (Nord)* oder *S (Süd)* die Orientierungen des Magnetfeldes.**

Die XMCD-Spektren werden der üblichen Konvention nach stets so berechnet, dass das Differenzsignal der L_3-Kante negatives Vorzeichen aufweist. Wie erwartet liefert die Messung der Co-Kante ein starkes magnetisches Signal der rotierbaren Momente. Es ist kein Zeichen einer Oxidation zu erkennen [127]. Eine Analyse anhand der Summenregeln nach Abzug eines stufenförmigen Hintergrundes wie in Abschnitt 5.3.2 eingeführt, ergibt ein Spinmoment von $m_{spin} = 1,61\ \mu_B$ und ein Bahnmoment von $m_{orb} = 0,09\ \mu_B$. Dabei wurde ein durch den Probenwinkel von 30° relativ zum Strahl verursachter Korrekturfaktor des Skalarproduktes von Magnetisierung und Polarisation berücksichtigt[10], sowie

[10] Die durch den Einfallwinkel notwendige Korrektur der Summenregeln wurde für alle gezeigten Spektren durchgeführt, soll aber im Folgenden nicht mehr explizit erwähnt werden.

eine 100%ige Strahlpolarisation angenommen, als Lochzahl wurde $N_h = 2,49$ verwendet [128]. Ein Vergleich mit Literaturwerten ergibt hier eine exzellente Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen des magnetischen Verhaltens von elementarem Co (vergleiche [128] und die darin enthaltenen Referenzen). Aus diesen Daten geht hervor, dass das detektierte magnetische Signal an der Co-Kante nicht messbar von der Grenzfläche mit dem Antiferromagneten beeinflusst wird.

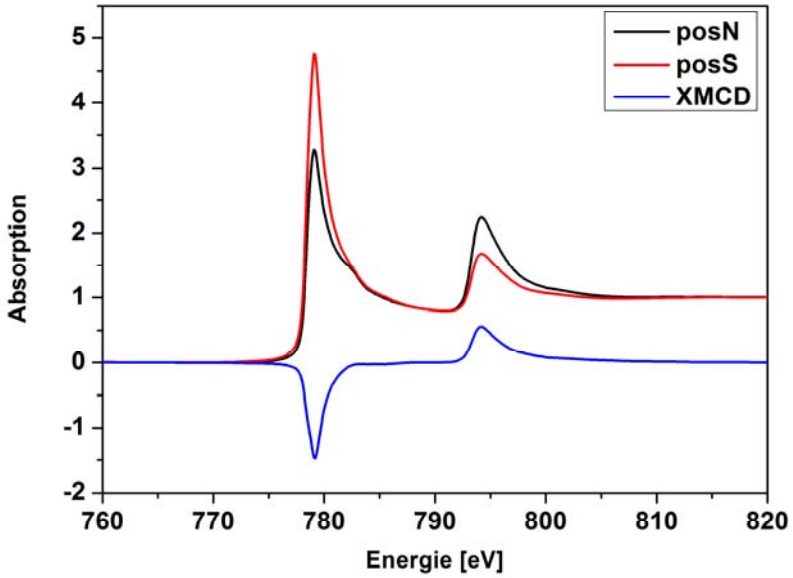

Abbildung 6-33: Co-Spektren und dazugehöriges XMCD-Differenzsignal an den L-Kanten eines HTPt-Probensystems. Die Summenregelanalyse ergibt eine gute Übereinstimmung mit den an einer rein metallischen Co-Schicht erhaltenen Ergebnissen [128].

Eine Analyse der Spektren des Antiferromagneten an den Fe- und Mn- Kanten ergibt ein überraschendes Bild. Das an der gleichen Probe gemessene Manganspektrum ist in Abbildung 6-34 zu sehen. Dort sind alle vier Messungen der Röntgenabsorption in den jeweiligen Kombinationen von Polarisation und Magnetfeld abgebildet, die beiden Differenzspektren wurden aus den XAS-Messungen mit jeweils identischer Polarisation berechnet und zeigen das magnetische Signal der unkompensierten rotierbaren Momente. Obwohl beide Differenzspektren leichte Abweichungen aufweisen, ist im Allgemeinen eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen. Die erste Auffälligkeit ist die Höhe des Mn-XMCD-Signals im Gegensatz zu vielen bisherigen Studien an Systemen mit antiferromagnetischem FeMn.

Verglichen mit den Messungen in [41] sowie mit Literaturstudien [129-131] ist dieses deutlich ausgeprägter und zeigt eindeutig eine parallele Kopplung der unkompensierten rotierbaren Mn-Momente an die ferromagnetische Co-Schicht. Eine vergleichbare parallele Orientierung beider Elemente wurde sowohl für dünne Schichten elementaren Mangans auf Cobalt [132, 133] sowie in CoMn-Legierungen festgestellt [134], wo für eine Mn-Konzentration bis 32% eine parallele Kopplung der

magnetischen Momente beider Elemente gefunden wurde, während für höhere Mn-Konzentrationen eine antiferromagnetische Kopplung etabliert wurde. Ein Einfluss der ferromagnetischen Schicht auf die Mn-Momente der Grenzschicht im Sinne einer parallelen Kopplung und dem damit verbundenen Einprägen der remanenten Domänenstruktur konnte durch Photoelektronenmikroskopie beobachtet werden, wurde aber nicht quantitativ studiert [49, 135].

Um eine mögliche Tiefenabhängigkeit der Mn-Momente zu untersuchen, wurden die im Total Electron Yield gemessenen Spektren mit Messungen im TFY-Modus (Total Fluorescence Yield) verglichen. Diese sind in Abbildung 6-35 dargestellt. Obwohl die Messungen im TFY-Modus ein auffällig schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweisen, ist dennoch klar ersichtlich, dass kein eindeutiges Differenzsignal rotierbarer Momente zwischen den Spektren mit relativ geändertem Magnetfeld und identischer Polarisation zu sehen ist[11]. Da das Fluoreszenzsignal sensitiv auf das Probenvolumen und damit tiefer liegende Schichten ist, zeigen Abbildung 6-34 und Abbildung 6-35 eindeutig, dass die rotierbaren Manganantеile des Antiferromagneten sich nahe an der oberen Grenzfläche befinden, während in tieferen Bereichen keine rotierbaren unkompensierten Momente existieren.

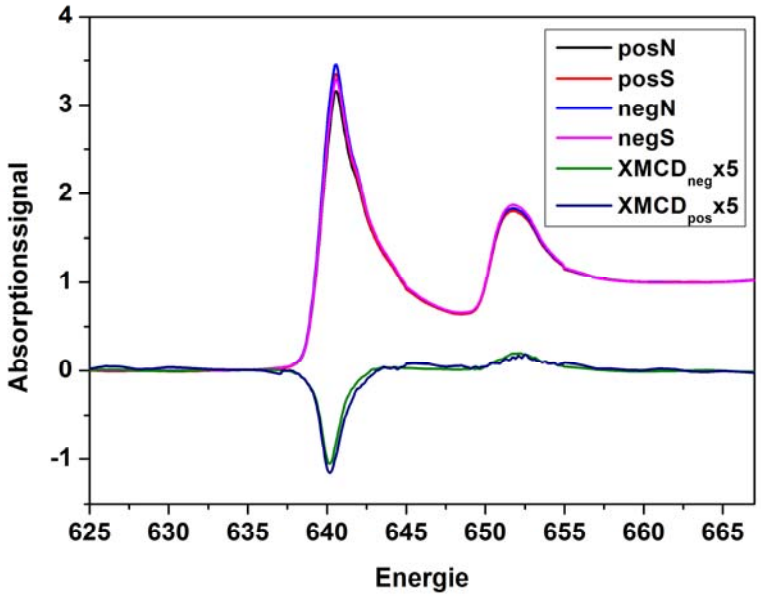

Abbildung 6-34: Manganspektren eines HTPt-Probensystems in allen vier Kombinationen aus Polarisation und Orientierung des Magnetfeldes, gemessen im TEY-Modus. Es tritt ein deutliches Differenzsignal zwischen Messungen mit jeweils identischer Polarisation und entgegengesetzt orientiertem Magnetfeld auf, welches von unkompensierten rotierbaren Mn-Momenten stammt.

[11] Fluoreszenzmessungen wurden stets zeitgleich zu den gezeigten Messungen im TEY-Modus durchgeführt, erbrachten aber für alle im Folgenden präsentierten Messungen ebenfalls kein erkennbares Differenzsignal.

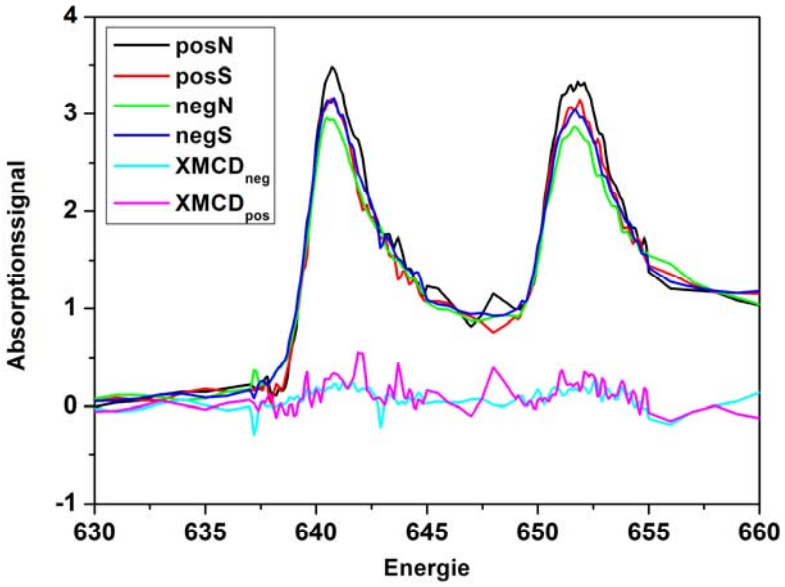

Abbildung 6-35: Messung volumensensitiver TFY-Spektren an der Mangan-Kante. Es ist kein Differenzsignal festzustellen, die rotierbaren Momente sind also an der Grenzfläche lokalisiert. Die Messungen wurden zeitgleich zu den in Abbildung 6-34 gezeigten Messungen durchgeführt.

Der ferromagnetische Beitrag des Eisenanteils im Antiferromagneten ist in Abbildung 6-36 für die TEY-Messung, sowie in Abbildung 6-37 für die parallel durchgeführte TFY-Messung abgebildet. Im Vergleich zu früheren Untersuchungen ist der rotierbare Anteil des Eisens geringer als der des Mangans, obwohl aus dem Übersichtsspektrum in Abbildung 6-32 kein eindeutiger Überschuss einer der beiden Legierungskomponenten herausgelesen werden kann, der ein solches Verhalten erklären könnte. Auch die unkompensierten Momente des Eisenanteils rotieren parallel zur Cobaltschicht.

Des Weiteren ist auch bei einer Messung der Eisenkante im TFY-Modus kein Differenzsignal der rotierbaren unkompensierten Magnetisierung festzustellen, damit sind auch nahezu alle unkompensierten rotierbaren Eisenmomente nahe der Grenzfläche lokalisiert.

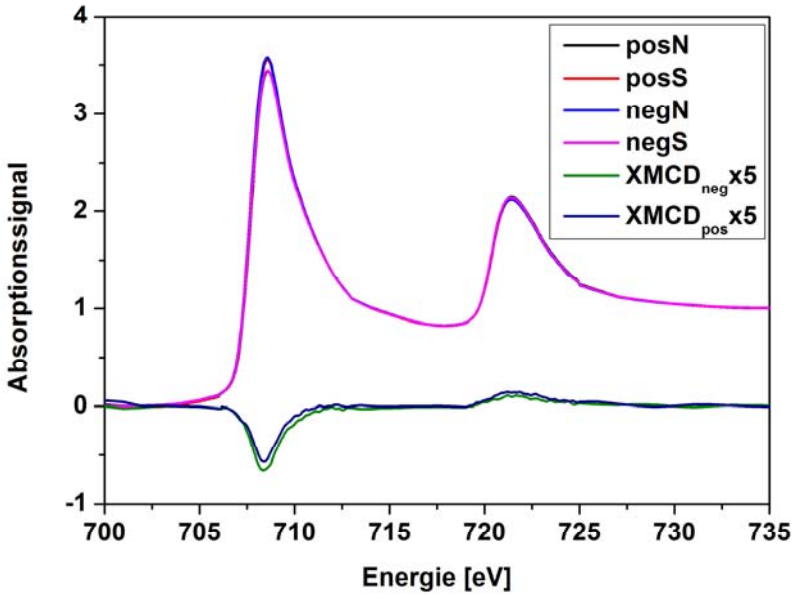

Abbildung 6-36: Eisenspektren eines HTPt-Probensystems in allen vier Kombinationen aus Polarisation und Orientierung des Magnetfeldes. Das XMCD-Signal der rotierbaren Momente ist hier geringer als an der Mn-Kante (vgl. Abbildung 6-34). Diese Messungen wurden im oberflächensensitiven TEY-Modus durchgeführt.

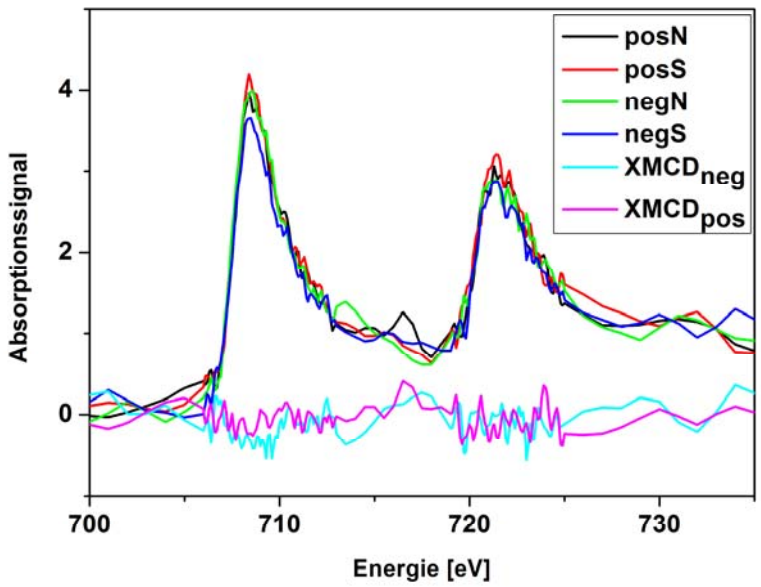

Abbildung 6-37: TFY-Spektren an der Fe-Kante, die Messungen wurden parallel zu den in Abbildung 6-36 gezeigten Messungen durchgeführt. Ebenso wie an der Mn-Kante ist kein Differenzsignal festzustellen, auch hier sind die unkompensierten rotierbaren Momente an der Grenzfläche lokalisiert.

Aus dieser Analyse der Eisen- und Manganspektren folgt also für das HTPt-System zunächst ein Beitrag beider Elemente zur rotierbaren Magnetisierung, welcher überraschenderweise an der Mn-

Kante stärker ausfällt als an der Eisenkante und somit den bisher veröffentlichten Literaturdaten widerspricht, in denen stets eine größere Menge rotierbare Eisenmomente gefunden wurde [126, 129]. Darüber hinaus findet sich eine starke Lokalisierung der unkompensierten rotierbaren Momente in grenzflächennahen Regionen, was durch das Verschwinden des TFY-Differenzsignals gezeigt wurde. Dies erklärt auch die starke Kopplung beider elementarer Beiträge an die darüber liegende Cobaltschicht, die sich in der parallelen Ausrichtung der unkompensierten rotierbaren magnetischen Momente aller drei Elemente äußert.

Eine weitere Überprüfung des magnetischen Verhaltens lässt sich aus einer Betrachtung der elementspezifischen Hysteresekurven erhalten, die für alle drei Elemente an den Energien der jeweiligen L_3-Kanten gemessen wurden. Auch wenn das Mn- und das Fe-Signal aufgrund der deutlich verringerten Asymmetrie der reflektierten Intensität (vgl. z.B. [41]) deutlich mehr mit Rauschen behaftet sind als die vergleichbare Messung an der Cobalt-Kante, so ist doch eindeutig, dass alle drei Hysteresen eine sehr ähnliche Form aufweisen. Es zeigt sich also auch hier erneut eine starke Kopplung der unkompensierten Momente aller drei Elemente.

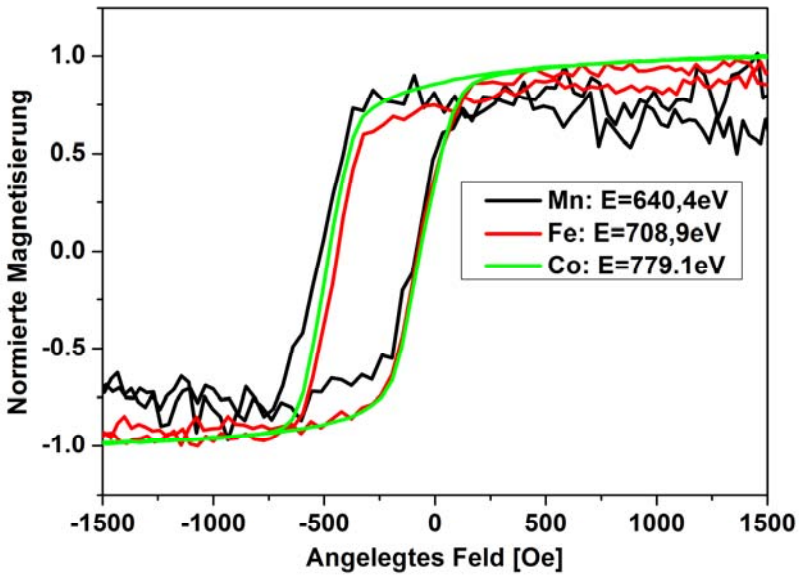

Abbildung 6-38: Mittels Reflektometrie parallel zur Feldkühlrichtung gemessene, elementspezifische Hysteresen an den Mangan- (rot), Eisen- (grün) und Cobalt (schwarz)-L_3-Kanten. Die sehr ähnliche Form der einzelnen Schleifen ist eine Folge der starken ferromagnetischen Kopplung der einzelnen Elemente an der Grenzfläche. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis steigt mit steigender Asymmetrie der elementspezifischen Reflektivität und ist demzufolge an der Co-Kante deutlich höher als an den Kanten der Bestandteile des Antiferromagneten.

6.3.3. Bestimmung der 3d-Lochzahlen

Zur Quantifizierung der Ergebnisse der im TEY-Modus durchgeführten Röntgenabsorptionsmessungen wurden sowohl an den Eisen- als auch an den Mangankanten die Summenregeln (siehe Abschnitt 5.3.2) angewandt, um die jeweiligen Beiträge von Spin- und Bahnmomenten zu berechnen.

Da die rotierbaren magnetischen Momente in beiden Elementen nahe der Grenzfläche lokalisiert scheinen und somit in starker Wechselwirkung mit der ferromagnetischen Cobaltschicht stehen, ist anzunehmen, dass die Verwendung von Lochzahlen der reinen Metalle aus der Literatur mit einer schwer abzuschätzenden Ungenauigkeit einhergeht. Die zur Verfügung stehenden Bandstrukturrechnungen [136, 137] beziehen sich zumeist auf Bulk-Materialien und berücksichtigen nicht den Einfluss des Ferromagneten auf die Magnetisierung in der Nähe der Grenzfläche.

Aus diesem Grund wurden Referenzspektren aus der Literatur mit bekannter Lochzahl verwendet, mittels Fitnormierung an den jeweiligen experimentellen Untergrund angepasst und mit den gemessenen XAS-Spektren, also den Mittelwerten aus beiden Messungen mit jeweils identischer Helizität, verglichen.

Das Fe-Referenzspektrum wurde aus [128] entnommen und digitalisiert, es zeigt das Spektrum einer reinen Eisenprobe, gemessen in Transmission. Die dort angegebene Lochzahl von $N_{h,Fe} = 3,39$ wurde aus theoretischen Berechnungen erhalten [138] und hier zum Vergleich übernommen.

Der Vergleich des Fe-Referenzspektrums mit dem aus den in Abbildung 6-36 gezeigten Spektren gebildeten XAS-Signal, also dem Mittelwert aller vier mit jeweils gedrehtem Feld und gedrehter Polarisation gemessenen Spektren, ist in Abbildung 6-39 dargestellt. Es ist eine geringe Überhöhung des Referenzspektrums an der L_3-Kante zu erkennen, während die „Peakhöhen“ an der L_2-Kante nahezu identisch sind.

Da die Fläche unter beiden Absorptionskanten nach Stöhr et al. [93] proportional zur Lochzahl ist (siehe auch Kapitel 5.3), ergibt sich nach Integration beider Absorptionskurven für das hier gezeigte Beispiel eine Lochzahl von $N_{h,Fe} = 3,22$. Dies bedeutet, dass an der Grenzfläche zum Cobalt durch partiellen Ladungsausgleich eine leichte Elektronendotierung von circa 0,17 Elektronen auftritt.

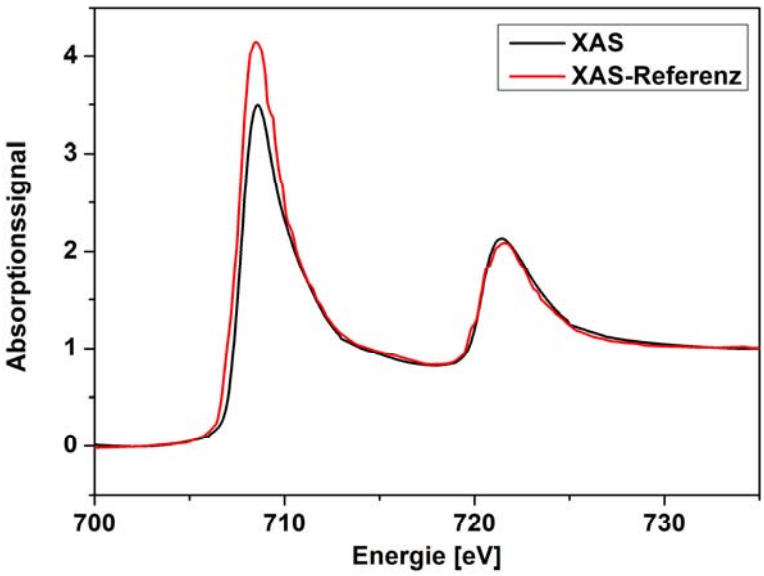

Abbildung 6-39: Fe-XAS-Spektrum verglichen mit einem Referenzspektrum aus der Arbeit von Chen et al. [128]. Bei dem gezeigten Eisenspektrum handelt es sich um den Mittelwert aller vier mit verschiedenen Polarisationen und Magnetfeldern gemessenen Absorptionsspektren des HTPt-Probensystems. Aus dem Vergleich der Flächen unterhalb der Spektren kann die Lochzahl des gemessenen Spektrums ermittelt werden.

Für die zugehörige Auswertung der Manganspektren wurde eine Messung der Co_2MnGe-Heuslerlegierung verwendet [139]. Die Lochzahl dieser Legierung wurde zu $N_{h,Mn} = 4,52$ bestimmt [140]. Der Vergleich der digitalisierten Messung aus [139] mit dem Durchschnittswert der mit positiver und negativer Helizität gemessenen Manganspektren aus Abbildung 6-34 ist in Abbildung 6-40 dargestellt. Das Ergebnis für die Lochzahl des Mn an der betrachteten Stelle ist $N_{h,Mn} = 4,45$. Auch hier tritt eine leichte Elektronendotierung des Mangans von circa 0,07 Elektronen auf.

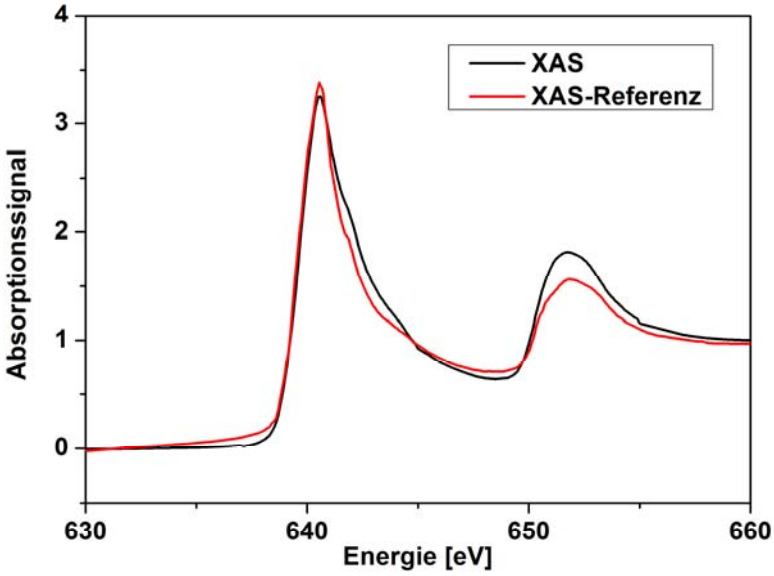

Abbildung 6-40: Vergleich des gemessenen Mn-XAS-Spektrums mit der Messung von Miyamoto et al. [139]. Aus dem Vergleich der Flächen unterhalb der Spektren kann die Lochzahl des gemessenen Spektrums ermittelt werden.

6.3.4. Summenregelauswertung und Schlussfolgerungen für das HTPt-System

Da das magnetische Differenzsignal relativ klein ist, so dass etwaige Auswertungsartefakte und das experimentell bedingte Rauschen im Vergleich zur Messung an der Cobalt-Kante einen wesentlich höheren Einfluss auf das Ergebnis haben, wurde die Summenregelauswertung für rechts und links zirkulare Polarisation ausgeführt, um durch den Vergleich beider Ergebnisse einen Hinweis auf die Zuverlässigkeit dieser Berechnung zu erhalten. Auch hier wurden wiederum der Winkel der Probe zum Strahl (30°) sowie eine vollständige Strahlpolarisation berücksichtigt. Es sei hier noch erwähnt, dass die hier gezeigte Auswertung ein mit der Austrittstiefe der Elektronen gewichtetes Resultat ergibt, was später noch im Detail diskutiert werden soll (siehe Kapitel 6.3.8). Die Ergebnisse der Summenregelauswertung sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Ergebnisse der Berechnungen der Summenregeln basierend auf Abbildung 6-34 (Mn) und Abbildung 6-36 (Fe) (HTPt-System).

	s (μ_B)	l (μ_B)	l/s
Fe-pos	0,12±0,02	0,02±0,01	0,12±0,11
Fe-neg	0,12±0,02	0,04±0,01	0,32±0,14
Mn-pos	0,29±0,02	0,06±0,01	0,21±0,05
Mn-neg	0,24±0,02	0,05±0,01	0,20±0,06

Man sieht in Tabelle 3, dass das Spinmoment des Manganantеils in dieser Probe mehr als doppelt so groß wie das Spinmoment des Eisenanteils ist. Die Absolutwerte des Bahnmomentes sind für beide Komponenten relativ klein und darum mit einem hohen relativen Fehler belastet[12], der sich auch auf den Quotienten l/s auswirkt und dessen hohe gegenseitige Abweichungen für die Messungen an der Eisenkante erklärt. Auffällig ist dennoch eine starke Reduktion des Spinmomentes gegenüber der Co-Kante, während das relative Verhältnis der Bahnmomente dazu für die Fe- und die Mn-Spektren erhöht ist.

Ein Vergleich des l/s-Verhältnisses mit Literaturwerten [128] ergibt des Weiteren ein sehr deutlich überhöhtes Bahnmoment für die unkompensierten Eisenmomente der Legierung verglichen mit denen des Elementes im Reinzustand (l/s_{Lit} <0,05). Für die Mangan-Messungen erhält man ebenfalls ein überhöhtes Bahnmoment, auch wenn aufgrund der bei reinem Mangan bevorzugten antiferromagnetischen Ordnung Vergleichsdaten rar sind. Messungen einer Mn-Monolage auf Eisen ergaben einen Wert von l_{Mn}/s_{Mn}=0,1 [141].

6.3.5. Ergebnisse der XAS/XMCD-Untersuchungen am NTPt-System

Zum Vergleich der beiden hergestellten Probensysteme wurden auch an dem NTPt-Probensystem zum vorherigen Abschnitt äquivalente Untersuchungen der Röntgenabsorptionsspektren durchgeführt. Auch in den in diesem Abschnitt gezeigten Absorptionsmessungen liegt eine ausgewogene Verteilung der Elemente Eisen und Mangan vor. Die Co-Spektren (nicht gezeigt) werden aufgrund der oberflächensensitiven TEY-Methode von den Eigenschaften der antiferromagnetischen Schicht kaum beeinflusst und ergeben identische Ergebnisse wie für das HTPt-System.

---

[12] Zur Abschätzung des Fehlers wurde die gegenseitige Abweichung der Fläche unter den XAS-Spektren der beiden Polarisationen sowie die gegenseitigen Abweichungen der XMCD-Spektren bestimmt und daraus mittels Fehlerfortpflanzung in den Summenregeln ((5.15),(5.16)) der absolute Fehler von Spin- und Bahnmomenten abgeschätzt.

Die Mn- und Fe-Spektren zusammen mit den jeweils resultierenden XMCD-Differenzsignalen werden in Abbildung 6-41 und Abbildung 6-42 gezeigt. Die dazugehörige, an der Co-L_3-Kante gemessene Hysterese ist in Abbildung 6-43 dargestellt. Wie bereits in den MOKE-Messungen zu sehen war (vgl. Kapitel 6.2.2) ist der Exchange-Bias beider Proben nahezu identisch, während das Koerzitivfeld des HTPt-Systems vergleichsweise erhöht ist.

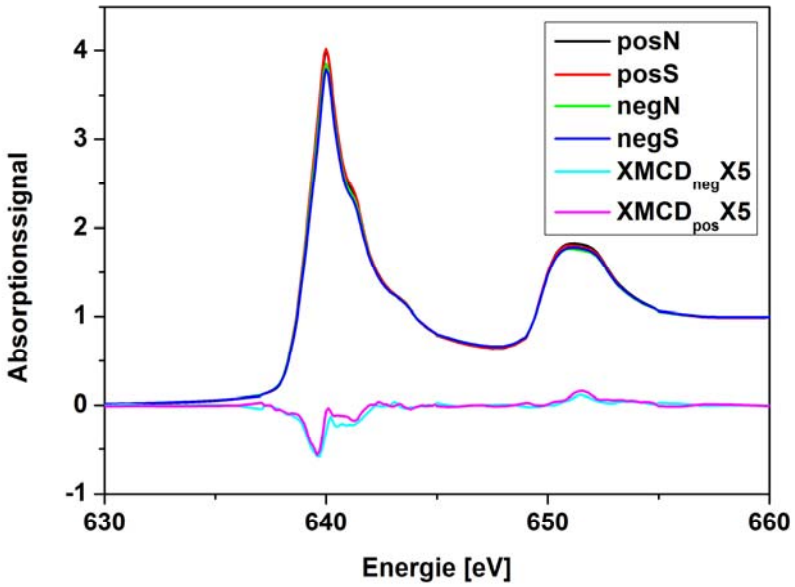

Abbildung 6-41: Mn-Spektren eines NTPt-Probensystems. Das Differenzspektrum der rotierbaren unkompensierten Momente ist schwach ausgeprägt, es existieren nur wenige unkompensierte rotierbare Momente.

Betrachtet man zunächst die Absorptionsmessungen an der Mn-Kante, so fällt zunächst eine etwas ausgeprägtere Multiplettstruktur [142] im Vergleich zum HTPt-System auf (vgl. mit Abbildung 6-34). Das magnetische Differenzsignal der rotierbaren Momente ist sehr klein, selbst in fünffacher Vergrößerung ist kein deutlicher Effekt erkennbar. Im Vergleich dazu ist an der Eisenkante ein deutliches Differenzsignal vorhanden, dass gegenüber der Messung an der HTPt-Probe um etwa einen Faktor zwei erhöht ist.

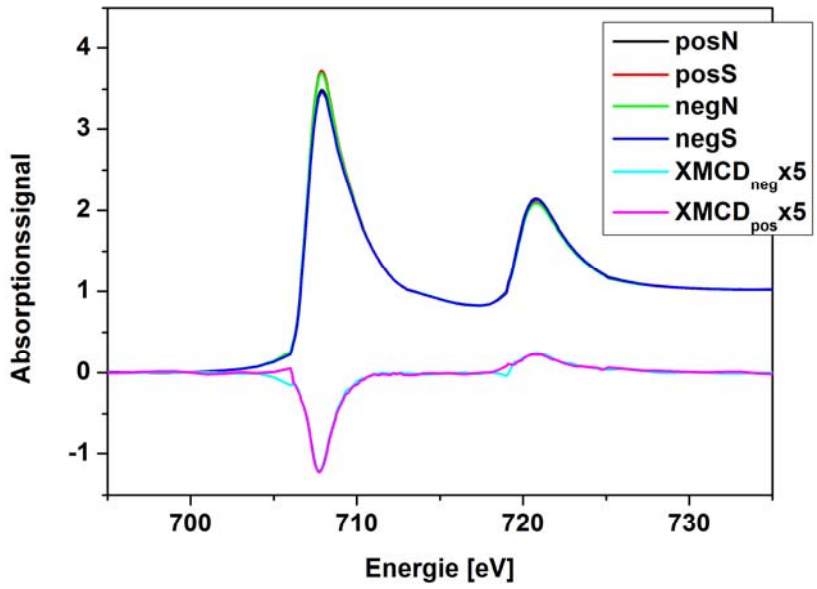

Abbildung 6-42: Fe-Spektren des NTPt-Probensystems. Im Vergleich zum HTPt-System (Abbildung 6-36) ist ein deutliches magnetisches Differenzsignal erkennbar.

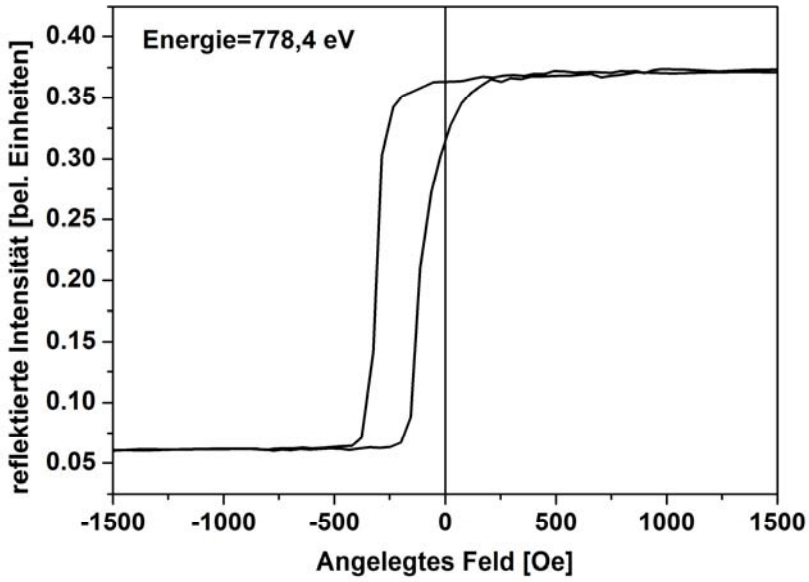

Abbildung 6-43: Hysterese des NTPt-Probensystems. Die Messung wurde mittels Reflektometrie an der Co-L_3-Kante durchgeführt. Im Vergleich zum HTPt-System ergeben sich ein nahezu identischer Exchange-Bias und ein reduziertes Koerzitivfeld.

Analog zur Bestimmung der 3d-Lochzahlen der HTPt-Probe (siehe Abschnitt 6.3.3) wurden für die NTPt-Probe folgende Lochzahlen bestimmt $\left(N_{h,Fe} = 3,39, N_{h,Mn} = 4,77\right)$. Die darauf folgende Aus-

wertung der Summenregeln anhand der in Abbildung 6-41 und Abbildung 6-42 gezeigten Spektren liefert folgendes Ergebnis (Tabelle 4):

Tabelle 4: Summenregelauswertung der Röntgenabsorptionsmessungen an einem NTPt-Probensystem

	s (μ_B)	l (μ_B)	l/s
Fe-pos	0,26±0,02	0,06±0,01	0,23±0,06
Fe-neg	0,25±0,02	0,07±0,01	0,26±0,06
Mn-pos	0,14±0,01	0,03±0,01	0,19±0,09
Mn-neg	0,15±0,01	0,05±0,01	0,36±0,09

Der Beitrag der unkompensierten rotierbaren Magnetisierung stammt hier also hauptsächlich von Eisenatomen, deren mittleres Spinmoment etwa zweimal so hoch ist, wie das der Fe-Atome im HTPt-System. Der Mn-Anteil ist hier magnetisch stark kompensiert, befindet sich also in einer hauptsächlich antiferromagnetischen Orientierung.

Auch wenn im Vergleich zum HTPt-Probensystem hier Unterschiede sowohl in der Menge der unkompensierten rotierbaren Momente aber insbesondere auch in ihren elementspezifischen Eigenschaften auftreten, ist eine Verknüpfung dieser Effekte mit strukturellen Ursachen, wie etwa der unterschiedlichen Kristallorientierung der Probensysteme denkbar, allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht zu leisten. Es lag eine identische Zusammensetzung der antiferromagnetischen Schichten in beiden Proben vor, Einflüsse der Probenzusammensetzung können also ausgeschlossen werden. Auch die durch Auger-Elektronenspektroskopie aufgenommenen Tiefenprofile zeigten keine tiefenabhängige Separation der einzelnen Elemente, die einen solchen Effekt erklären könnte, stattdessen wurden dort Fe und Mn gleichverteilt in allen Tiefen gefunden (vgl. Abbildung 6-23. und Abbildung 6-13).

6.3.6. Einfluss der Zusammensetzung des Antiferromagneten auf das Verhalten der magnetischen Momente

Da neben der Charakterisierung der einzelnen Probensysteme ein weiterer Fokus dieser Arbeit auf den Einflüssen der Probenbeschaffenheit auf die mikroskopischen magnetischen Eigenschaften liegt, wurde eine detaillierte Analyse der Einflüsse der Zusammensetzung der antiferromagnetischen Schicht mittels Röntgenabsorptionsmessungen durchgeführt. Zur Durchführung dieser XAS/XMCD-Studien wurde im Vergleich zu dem im vorangegangenen Kapitel 6.3.5 besprochenen NTPt-System eine Probe verwendet, deren Kristallgitter ebenfalls in (111)-Richtung orientiert ist, deren antiferromagnetische Schicht aber nicht aus gleichen Anteilen Eisen und Mangan besteht, sondern einen

Überschuss an Mangan aufweist. Die dazugehörige Übersichtsmessung ist in Abbildung 6-44 gezeigt und wurde im Fast-Scan Modus (siehe Kapitel 5.3.5) aufgenommen.

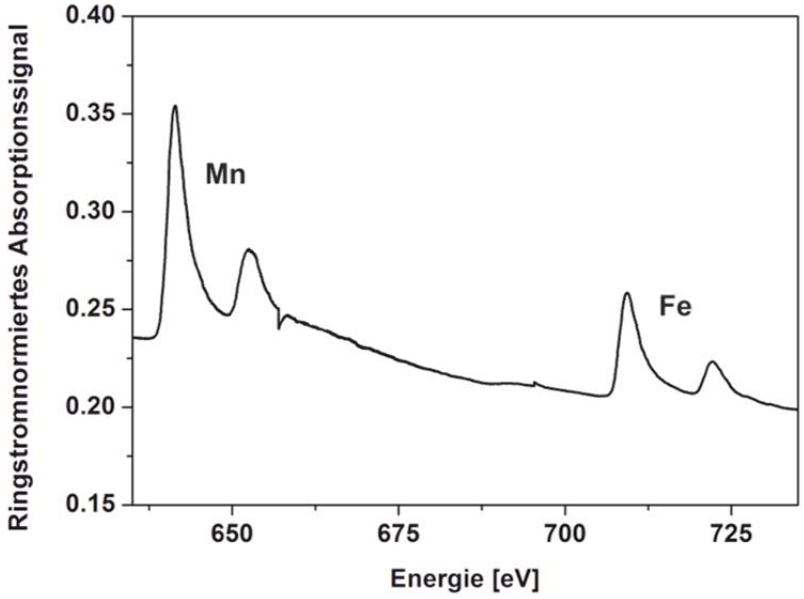

Abbildung 6-44: Ringstromnormiertes Übersichtsspektrum einer Probe mit 2:1 Mn-Überschuss, gemessen im Fast-Modus. Gezeigt sind die Mangan- und die Eisen-L-Kanten. Es handelt sich um ein NTPt-Probensystem.

Der Kantenhub der Mn-Kante ist hier in etwa doppelt so hoch wie der der Fe-Kante, durch eine genauere Analyse der Absorptionsstruktur unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Lochzahlen wurde eine 2:1-Zusammensetzung der Schicht bestimmt.

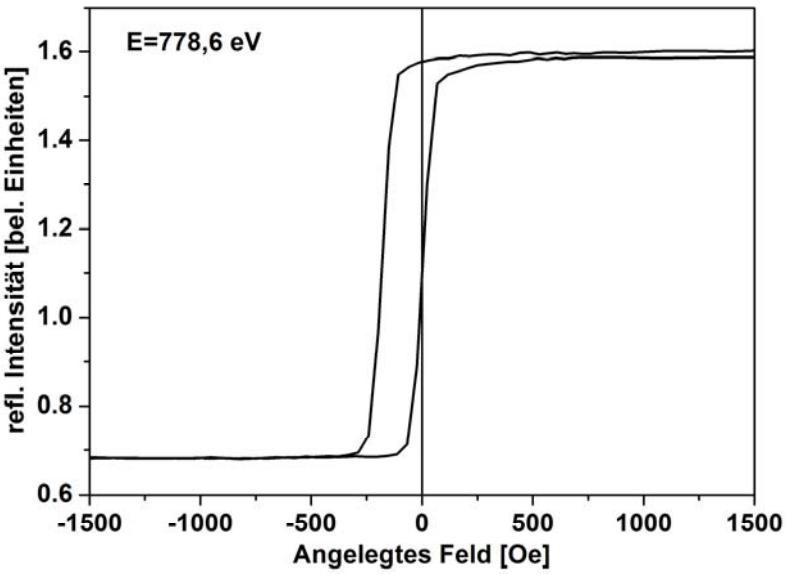

Abbildung 6-45: Hysterese an einer Stelle mit 2:1 Mn-Überschuss im Antiferromagneten. Auffällig ist die reduzierte Verschiebung der Hysteresekurve gegenüber Abbildung 6-43, die durch den Mn-Überschuss und die damit verbundene Schwächung des Antiferromagneten verursacht wird.

Die erhöhte Mn-Konzentration in dieser Probe führt nach [117] zur Ausbildung einer magnetischen Ordnung im Übergangsbereich zwischen der γ-FeMn-Phase und einer der Struktur von γ-Mn ähnelnden Phase, so dass die ausgebildete Struktur des FeMn immer noch antiferromagnetische Eigenschaften aufweist, jedoch mit reduzierter Ordnungstemperatur und damit reduzierter magnetischer Anisotropie (vgl. Abbildung 6-8).

Um nun das magnetische Verhalten dieser Probe zu untersuchen, wurde anschließend an den Übersichtsscan an der gleichen Probenposition eine Hysteresenmessung in Reflektometrie durchgeführt, deren Ergebnis in Abbildung 6-45 gezeigt ist. Die zur Messung verwendete Photonenenergie betrug 778,6 eV und entspricht auch hier der Position der Co-L_3-Kante im Absorptionsspektrum.

Der Exchange-Bias ist gegenüber der Stelle mit ausgewogener Verteilung von Fe und Mn passend zum Konzept der reduzierten magnetokristallinen Anisotropie bei erhöhtem Mn-Anteil deutlich reduziert (vgl. Abbildung 6-43), aber noch eindeutig vorhanden. Anschließend an die Hysteresenmessung folgte eine genauere Messung der Eisen- und Mangan-Absorptionsspektren, welche in Abbildung 6-46 und Abbildung 6-47 gezeigt werden. Auch in dieser Messung tritt an der Mn-Kante eine Multiplett-Struktur auf (siehe Abbildung 6-46), die sich in der typischen Schulterstruktur im XAS-Spektrum (vergleiche z.B. [143, 144]) äußert.

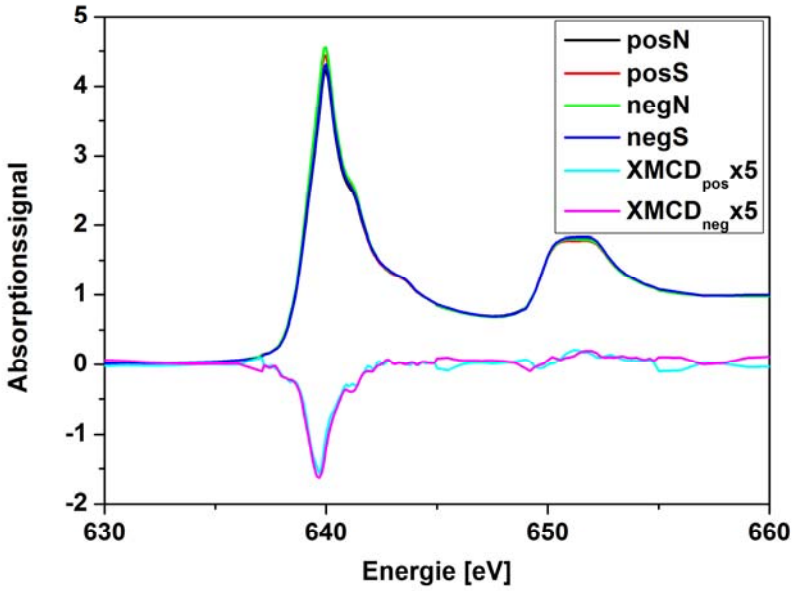

Abbildung 6-46: Mn-Spektren aller vier Kombinationen aus Magnetfeld und Polarisation an einer Probe mit 2:1-Mangan-Überschuss (NTPt-System). Der Mn-Überschuss äußert sich in einer verstärkten Multiplett-Struktur, die durch die Schultern an der abfallenden Seite der L_3-Kante und die Verbreiterung der L_2-Kante sichtbar wird. Im Gegensatz zur Messung an einer Probe mit gleicher Kristallorientierung aber ausgewogener Mn/Fe-Konzentration ist hier ein deutliches magnetisches Signal rotierbarer Momente zu erkennen.

Die Eisenspektren ähneln wie auch in den anderen Messungen stark der Form elementarer Spektren [128, 145]. Die Höhen der normierten Absorptionskanten ändern sich im Vergleich zu den in Abbildung 6-42 gezeigten Messungen der Probe mit ausgewogener Stöchiometrie fast gar nicht. Das XMCD-Signal ändert sich hingegen deutlich, in Abbildung 6-47 ist eine eindeutige Zunahme der unkompensierten rotierbaren magnetischen Momente zu erkennen.

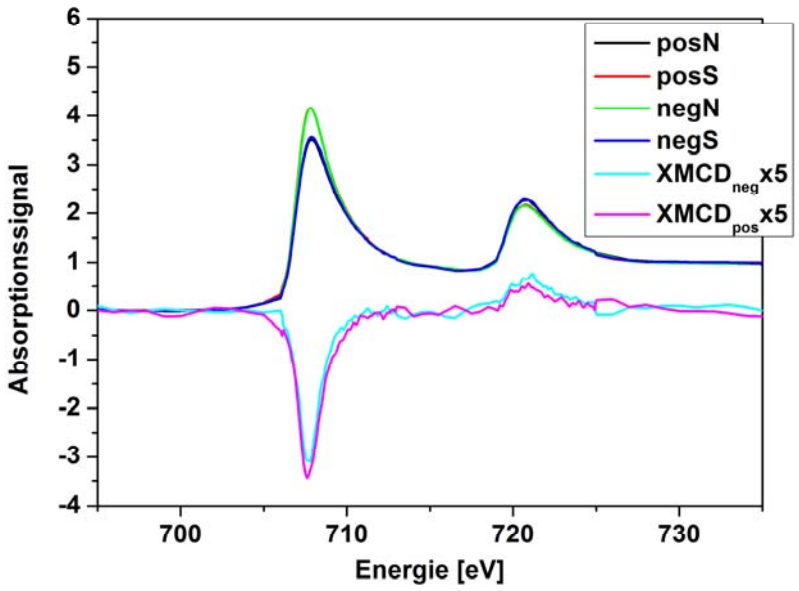

Abbildung 6-47: Fe-Spektren aller vier Kombinationen aus Magnetfeld und Polarisation an einer Probe mit 2:1-Mn-Überschuss (NTPt-System). Die Eisenspektren weisen eine gewöhnliche metallische Form auf, das XMCD-Signal ist hier kleiner als in der Vergleichsmessung mit ausgewogener Stöchiometrie, die in Abbildung 6-42 gezeigt wird.

Zur Erklärung dieser Beobachtungen wurde auch für die in Abbildung 6-46 und Abbildung 6-47 gezeigten Spektren eine Analyse mittels der Summenregeln durchgeführt.

Hierzu wurde zur Bestimmung der Lochzahlen wiederum der Vergleich zu den in Abbildung 6-39 und Abbildung 6-40 gezeigten Referenzspektren durchgeführt, das dazu verwendete Verfahren war exakt identisch mit dem in Kapitel 6.3.3 beschriebenen. Die erhalten Lochzahlen betrugen hier $N_{h,Fe} = 3,43$, also wiederum nahezu identisch mit dem Wert von Chen et al. [128], sowie $N_{h,Mn} = 4,88$.

Tabelle 5: Ergebnisse der Anwendung der Summenregeln auf die Spektren in Abbildung 6-46 (Mn) und Abbildung 6-47 (Fe) (NTPt-System mit Mn-Überschuss).

	s (μ_B)	l (μ_B)	l/s
Fe-pos	0,67±0,04	0,21±0,04	0,31±0,08
Fe-neg	0,68±0,04	0,13±0,04	0,19±0,07
Mn-pos	0,28±0,04	0,12±0,02	0,41±0,13
Mn-neg	0,36±0,04	0,09±0,01	0,26±0,06

Neben einer Erhöhung der Magnetisierung der Mn-Atome ist im Vergleich zu den in Tabelle 4 gezeigten Messungen der Probe mit ausgewogener Elementverteilung und erhöhtem Exchange-Bias eine deutliche Zunahme der Spinmomente im Eisen festzustellen. Die Bahnmomente sind ebenfalls deutlich überhöht, und damit auch das Verhältnis von Bahn- zu Spinmomenten gegenüber elementarem Eisen.

Die Schwächung des Antiferromagneten, also die Reduzierung seiner magnetokristallinen Anisotropie äußert sich also neben der Abnahme des Exchange-Bias in einer Zunahme des rotierbaren unkompensierten Anteils magnetischer Momente, die an der Eisenkante besonders deutlich ausgeprägt ist, jedoch ebenfalls an der Mangan-Kante auftritt.

Eine mögliche Erklärung der erhöhten Menge rotierbarer magnetischer Momente berücksichtigt die unterschiedlichen Kopplungsstärken zwischen den Atomen der unterschiedlichen Elemente an der Grenzfläche. Es scheint hier in diesem Fall eine zunehmende Dominanz der Mn-Mn Bindung mit steigender Mn-Konzentration vorzuliegen, die wiederum eine stärkere Bindung der unkompensierten Fe-Momente an die obenliegende Co-Schicht ermöglicht und zu einem erhöhten magnetischen Anteil führt.

Eine Studie zur magnetischen Struktur von FeMn-Legierungen ergab übereinstimmend dazu für eine geordnete Anordnung von Eisen- und Manganatomen im Kristallgitter, dass innerhalb der drei möglichen Austauschkopplungen die antiferromagnetische Kopplung zwischen zwei Mn-Atomen am stärksten ist, gefolgt von der ebenfalls antiferromagnetischen Fe-Mn-Kopplung. Die am schwächsten ausgeprägte Kopplung ist die ferromagnetische Fe-Fe-Kopplung [146]. Eine genauere Berechnung der interatomaren Wechselwirkungen der unkompensierten magnetischen Momente nahe der Grenzfläche unter Einfluss des Ferromagneten mittels Bandstrukturrechnungen ist hingegen schwierig, da hierfür periodische Randbedingungen wünschenswert sind, die in diesem Fall jedoch nicht anzutreffen sind.

Auch wenn die in diesem Kapitel geschilderten Beobachtungen bereits einige Informationen über die Charakteristiken der grenzflächennahen Magnetisierung in dem FeMn/Co-Exchange-Bias-System enthalten, kann mit den vorliegenden Ergebnissen noch keine allgemeine Erklärung über die ablaufenden Mechanismen gegeben werden. Darum sollen im folgenden Kapitel weitere Einflüsse auf die antiferromagnetische Struktur untersucht werden und zu einer weiteren Aufklärung der beobachteten Grenzflächenphänomene verhelfen.

6.3.7. Einfluss der Cu-Schicht auf die XAS/XMCD-Spektren

Wie bereits in Abschnitt 6.2.2 gezeigt wurde, ist das Aufbringen einer Cu-Schicht notwendig, um die FeMn-Schicht in ihrer antiferromagnetischen Ordnung zu stabilisieren [110]. Der Einfluss der Cu-

Schicht auf die gemessenen Spektren und somit auf die mikroskopischen magnetischen Eigenschaften soll im Folgenden systematisch untersucht werden.

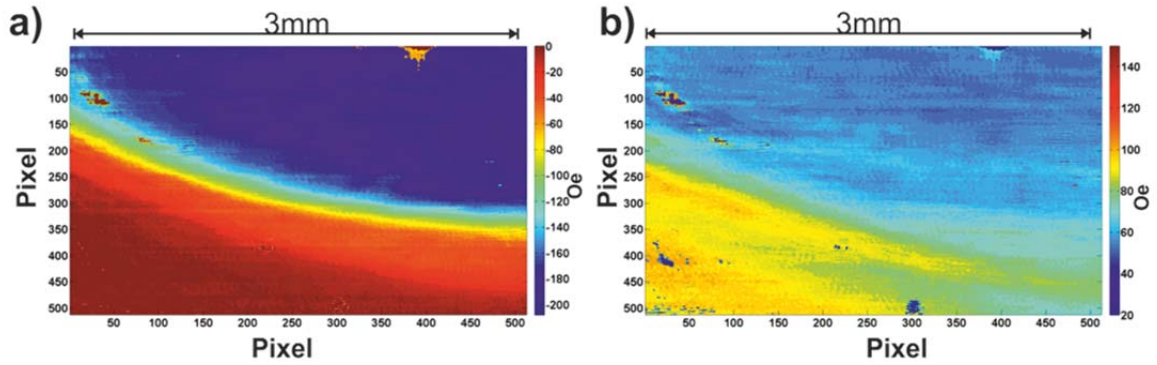

Abbildung 6-48: Übersichtsmessungen der untersuchten Probe mit einem Dickegradienten der Cu-Pufferschicht, der die Stärke von Exchange-Bias und Koerzitivfeld beeinflusst. Links in a) werden Sweepmaps der lateralen EB-Verteilung gezeigt, rechts in b) die laterale Verteilung des Koerzitivfeldes. Die Abbildung der EB-Verteilung im linken Bild entspricht einem Ausschnitt aus Abbildung 6-23 an der Übergangsregion mit verschwindendem EB, nur mit verändertem Farbcode.

Dazu wurden an der bereits in Abbildung 6-23 gezeigten Probe gezielt Röntgenabsorptionsmessungen an zwei Stellen mit unterschiedlichen EB-Werten aufgenommen, der Zusammenhang der Kurvenverschiebung mit der Dicke der Cu-Schicht wurde bereits in Kapitel 6.2.2 gezeigt. Bei der Probe handelt es sich um das sogenannte MTPt-System, bei dem die Substrattemperatur während des Aufwachsens der Platinschicht unterhalb der Bildungstemperatur einer reinen (100)-Orientierung lag. Die Probe weist daher keine einheitliche Kristallorientierung und eine niedrige magnetokristalline Anisotropie auf. Abbildung 6-48 zeigt noch einmal einen Überblick über die EB-Verteilung und Koerzitivfeldverteilung der untersuchten Probe. Dunkelblaue Bereiche in a) geben die Werte mit maximalem H_{EB} an. Die in dunklem Rot gehaltenen Bereiche am unteren linken Bildrand weisen bei Raumtemperatur keine unidirektionale Anisotropie auf. Die Koerzitivfeldverteilung in Abbildung 6-48 b) zeigt ein Maximum im Übergangsbereich zwischen maximalem Exchange-Bias und unverschobenen Bereichen, dargestellt durch den gelb/roten Bereich etwas unterhalb der Bildmitte des oberen Bildes. Abbildung 6-49 zeigt eine mittels Röntgenreflektivität durchgeführte Hysteresenmessung, die an einer Stelle mit starkem EB, also im oberen rechten Bereich der Bilder in Abbildung 6-48 aufgenommen wurde. Das vergleichsweise geringe Koerzitivfeld weist auf die geringere magnetokristalline Anisotropie im Vergleich zu den bisher untersuchten Proben hin. Die Photonenenergie wurde auch hier entsprechend der Position der Co-L_3-Kante im Absorptionsspektrum gewählt.

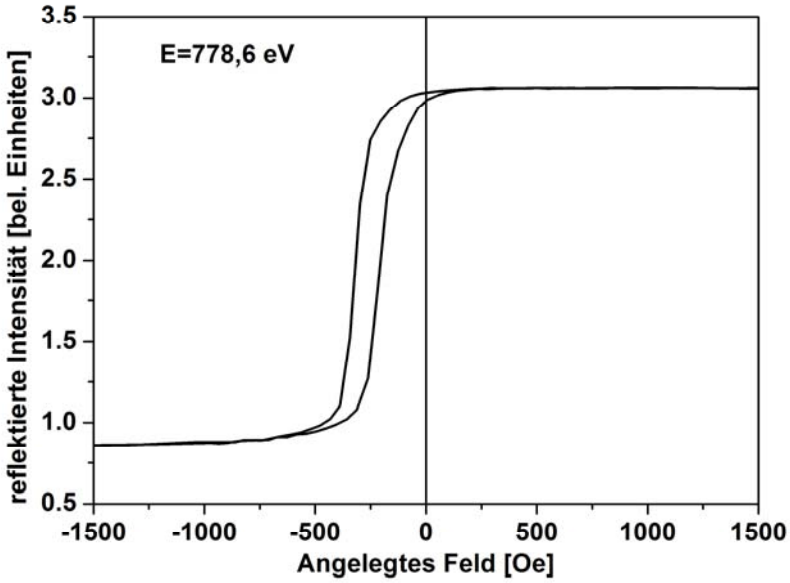

Abbildung 6-49: Hysterese an einer Stelle mit 10 nm dicker Cu-Unterlage, die das Wachstum der FeMn-Lage in der antiferromagnetischen Phase induziert und somit die Bildung des Exchange-Bias bei Raumtemperatur ermöglicht. Die Messung wurde im oberen rechten Bereich der Probe durchgeführt (siehe Abbildung 6-48).

Die an der gleichen Stelle gemessenen, kantennormierten XAS-Spektren sind in Abbildung 6-50 (Mn) und Abbildung 6-51 (Fe) gezeigt. Sowohl Eisen als auch Mangan zeigen einen ausgeprägten XMCD-Effekt, das Mn-Differenzspektrum ist hier wiederum ausgeprägter als das des Eisens. Die Anwendung der Summenregeln nach dem bekannten Muster erbrachte folgendes Ergebnis (Tabelle 6):

Tabelle 6: Summenregeln an der MTPt-Probe, gemessen an einer Stelle mit EB, für die entsprechenden Spektren siehe Abbildung 6-50 und Abbildung 6-51.

	s (μ_B)	l (μ_B)	l/s
Fe-pos	0,26±0,01	0,12±0,03	0,48±0,13
Fe-neg	0,28±0,01	0,08±0,03	0,27±0,12
Mn-pos	0,41±0,04	0,08±0,01	0,19±0,04
Mn-neg	0,32±0,04	0,07±0,01	0,22±0,06

An dieser Stelle weist Mangan ein sehr hohes mittleres Spinmoment auf, das wiederum sogar höher als das des Eisens ist. Die Bahnmomente sind wiederum an beiden Kanten gegenüber Messungen an Volumenproben in elementarer Reinform stark überhöht.

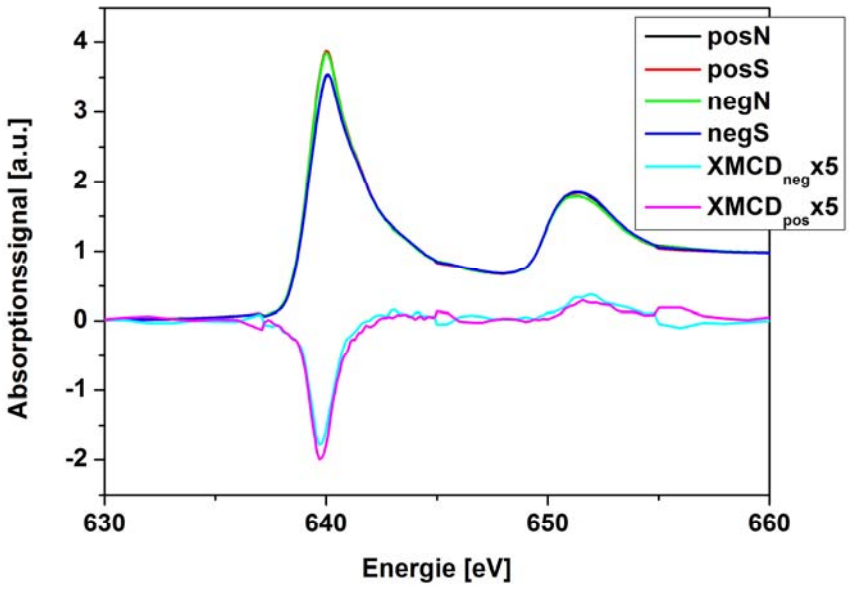

Abbildung 6-50: Mn-Spektren an einer Stelle mit EB, das Verhältnis von Mn zu Fe an dieser Stelle beträgt 1:1. Es ist ein deutliches magnetisches Differenzsignal erkennbar.

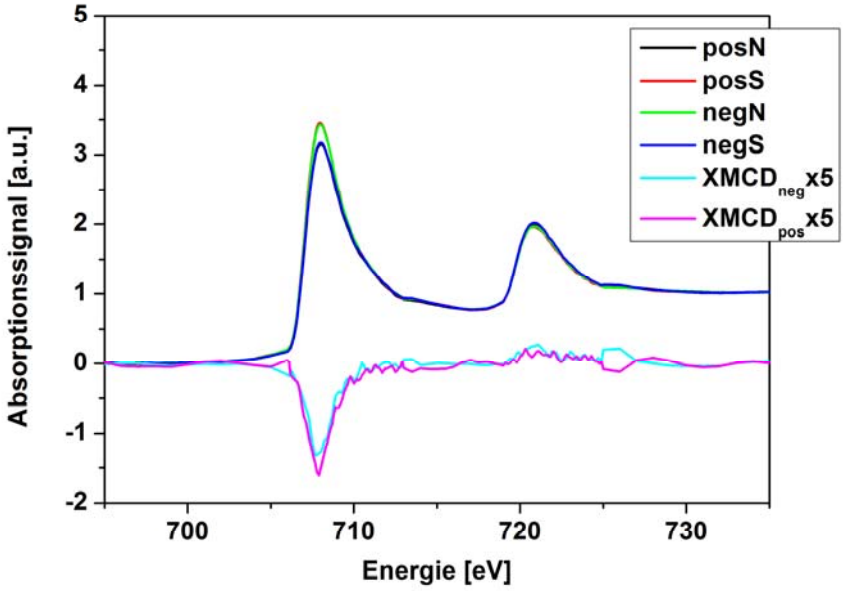

Abbildung 6-51: Fe-Spektren der beschriebenen Stelle mit EB, das Verhältnis von Mn zu Fe an dieser Stelle beträgt 1:1. Das magnetische Differenzsignal ist niedriger als an der Mn-Kante (Abbildung 6-50), aber deutlich erkennbar.

Im Vergleich dazu wurde für die nächsten Messungen eine Stelle ausgewählt, an der aufgrund der reduzierten Dicke der Kupferschicht und der damit verbundenen reduzierten magnetokristallinen Anisotropie des Antiferromagneten nahezu kein Exchange-Bias bei Raumtemperatur mehr vorliegt. Die entsprechende elementspezifische Hysterese an der Co-Kante ist in Abbildung 6-52 dargestellt.

Man findet jedoch eine leichte Erhöhung des Koerzitivfeldes gegenüber Abbildung 6-49, die Messung kann also dem gelb/roten Übergangsbereich der Koerzitivfelder von Abbildung 6-48 b) zugeordnet werden.

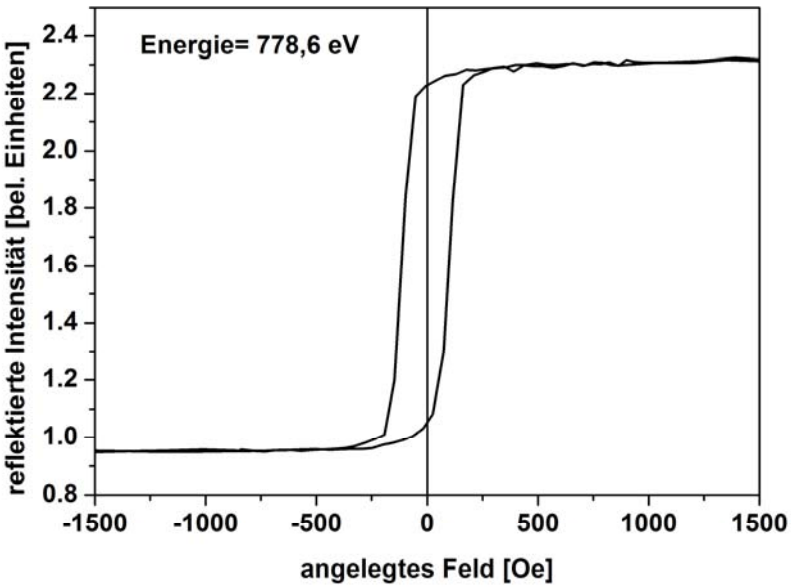

Abbildung 6-52: Hysterese der in Abbildung 6-48 gezeigten Probe an einer Stelle ohne EB und erhöhtem Koerzitivfeld. Diese Veränderungen der magnetischen Eigenschaften werden wie im Text beschrieben von der reduzierten Dicke der Cu-Schicht verursacht.

Die dazugehörigen Spektren über die Mn- und Fe-L-Kanten werden in Abbildung 6-53 beziehungsweise in Abbildung 6-54 gezeigt.

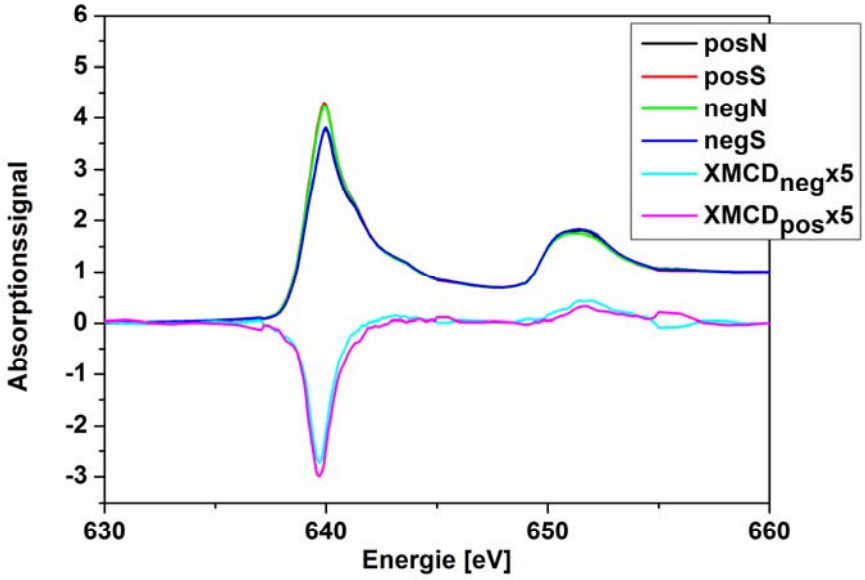

Abbildung 6-53: Mn-Spektren der in Abbildung 6-48 gezeigten Probe an einer Stelle mit reduzierter Cu-Dicke. Dies führt zu einer Zunahme der rotierbaren unkompensierten magnetischen Momente.

Der Anteil unkompensierter rotierbarer Momente ist in beiden Elementen gegenüber der Stelle mit Exchange-Bias erhöht, besonders deutlich ist diese Zunahme wie im Falle der Probe mit veränderter Stöchiometrie (siehe Kapitel 6.3.6) an der Eisenkante festzustellen. Die Reduzierung des Exchange-Bias geht also erneut mit einer Schwächung der antiferromagnetischen Kopplung einher, die es dem Ferromagneten ermöglicht, eine erhöhte Menge magnetischer Momente der FeMn-Schicht unkompensiert und in paralleler Ausrichtung mitzurotieren. Der Effekt manifestiert sich wiederum stärker an der Anzahl unkompensierter rotierbarer Momente des Eisens.

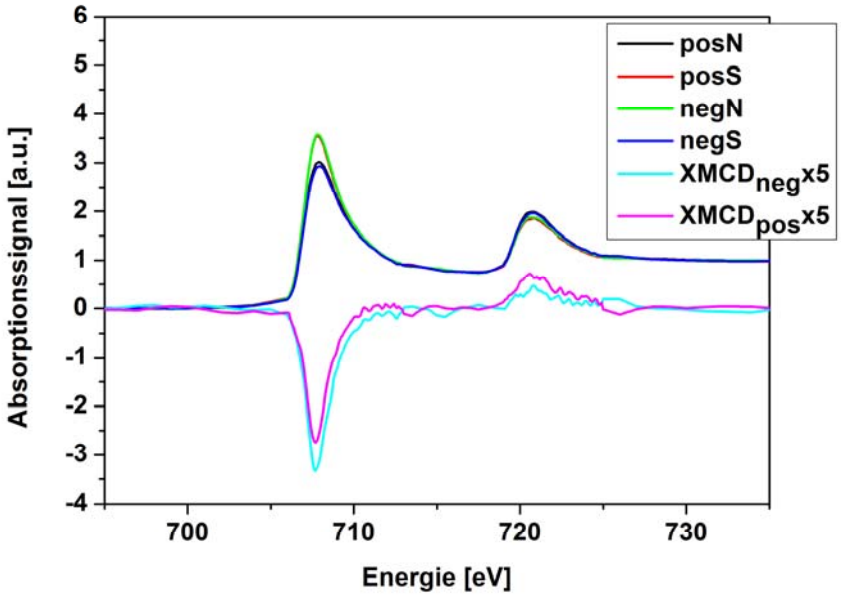

Abbildung 6-54: Fe-Spektren der in Abbildung 6-48 gezeigten Probe an einer Stelle mit reduzierter Cu-Dicke. Dies führt zu einer Zunahme der rotierbaren unkompensierten magnetischen Momente.

Eine Quantifizierung des Effektes über die Anwendung der Summenregeln an dieser Stelle erbringt folgendes Resultat:

Tabelle 7: Anwendung der Summenregeln an der MTPt-Probe, die Messungen wurden an einer Stelle mit reduzierter Cu-Dicke durchgeführt (kein EB, erhöhtes Koerzitivfeld, Spektren siehe Abbildung 6-53 (Mn) und Abbildung 6-54 (Fe)).

	s (μ_B)	l (μ_B)	l/s
Fe-pos	0,61±0,03	0,12±0,05	0,19±0,09
Fe-neg	0,59±0,03	0,23±0,06	0,39±0,12
Mn-pos	0,53±0,03	0,17±0,03	0,33±0,07
Mn-neg	0,47±0,03	0,11±0,03	0,22±0,08

Die Anwendung der Summenregeln bestätigt den ersten Eindruck des starken Anstieges der unkompensierten Fe-Magnetisierung, das mittlere Spinmoment verdoppelt sich im Vergleich zur vorhin diskutierten Stelle mit ausgeprägtem Exchange-Bias (vgl. Tabelle 6). Das Mn-Spinmoment ist ebenfalls leicht erhöht. Die Bahnmomente sind gegenüber der Stelle mit Exchange-Bias signifikant erhöht, sind aber auch teilweise mit einem hohen relativen Fehler belastet. Nach Betrachtung aller Ergebnisse dieses Kapitels ergeben sich die folgenden Schlussfolgerungen:

- Für eine ausreichend dicke Kupferschicht bildet sich eine stabile antiferromagnetische Phase des FeMn aus. Die Folge ist die Ausbildung eines deutlichen Exchange-Bias bei Feldkühlung, da aufgrund der kleinen Kristallite sich eine große Menge an potentiellen „Pinningzentren“ ausbilden kann (vgl. Kapitel 6.2). Das geringe Koerzitivfeld in dieser Probe lässt sich durch die, im Fall dieser Probe aufgrund der kristallinen Unordnung reduzierte, magnetokristalline Anisotropie erklären, wodurch eine gleichmäßige Rotation der magnetischen Momente bei einer Änderung des externen Feldes ermöglicht wird[13].
- Für eine dünnere Kupferschicht bildet sich ein instabilerer Antiferromagnet aus, ein Prozess, der sich in einer Verringerung der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur (vgl. Abschnitt 4.3.8) und somit durch eine höhere Unordnung der Ausrichtung der magnetischen Momente bei Raumtemperatur äußert. Diese Schwächung des Antiferromagneten ermöglicht es dem Ferromagneten, eine größere Menge magnetischer Momente im Antiferromagneten über die parallele, also ferromagnetische, Austauschkopplung mitzurotieren. Die Zunahme an unkompensierten rotierbaren magnetischen Momenten ist auch dazu geeignet, die lokale Erhöhung des Koerzitivfeldes im Übergangsbereich von Abbildung 6-48 zu erklären, obwohl der Exchange-Bias verschwindet.
- Die beobachtete Maximierung des Koerzitivfeldes bei Temperaturen knapp unterhalb der Ordnungstemperatur wurde in der Literatur bereits beschrieben (siehe z.B. [147]). Dort war die Ursache jedoch eine zu geringe Dicke des Antiferromagneten, die nicht ausreichend war, um eine Verschiebung der Hysterese zu bewirken, jedoch über die Ankopplung an den Ferromagneten zu einem starken Anstieg des Koerzitivfeldes führte. In den hier untersuchten Proben wird der Effekt jedoch von den unterschiedlichen Dicken der Cu-Pufferschicht gesteuert, die ebenso wie die Dicke des Antiferromagneten dessen Stabilität der magnetischen Struktur zu bestimmen scheint.
- Im unteren linken Bereich von Abbildung 6-48 liegt nur eine äußerst dünne oder überhaupt keine Kupferschicht vor, somit kann sich bei Raumtemperatur kein EB ausbilden. Aufgrund der weiter verringerten magnetischen Anisotropie ist das Koerzitivfeld ebenfalls reduziert. Dieser Bereich der Probe war im Zuge der XAS-Messungen experimentell nicht zugänglich und konnte darum nicht untersucht werden.
- Die elementspezifischen Auswirkungen der veränderten unidirektionalen Anisotropie sind hier ebenso wie im Falle veränderter Stöchiometrie in besonderem Maß an der Fe-Kante festzustellen. Somit kann die Auswirkung der verschiedenen Bindungsstärken im Antiferromagneten (vgl. Diskussion in 6.3.6) als Ursache ausgeschlossen werden, die erhöhte Zu-

[13] Vergleiche hierzu Kapitel 6.2.2

nahme der Menge rotierbarer Eisenmomente scheint ein allgemein auftretender Effekt mit abnehmender Ordnung der antiferromagnetischen Schicht zu sein, der von der bevorzugt ferromagnetischen Austauschkopplung mit der Co-Schicht hervorgerufen wird.

6.3.8. Abschätzung des rotierbaren magnetischen Anteils der FeMn-Lage

Die Betrachtung der im TEY- und TFY-Modus gemessenen Spektren im Abschnitt 6.3.2 rechtfertigen wie gesehen die Annahme, dass der überwiegende Anteil der unkompensierten rotierbaren magnetischen Momente nahe der Grenzfläche lokalisiert ist. Dies bedeutet effektiv, dass die grenzflächennahen Bereiche des Antiferromagneten sich ferromagnetisch verhalten und die ursprüngliche antiferromagnetische Ordnung von der starken Austauschkopplung zur Cobaltschicht aufgehoben wird. Dieser Punkt ist im Verständnis des Exchange-Bias äußerst wichtig, da viele Standardmodelle des EB dieses Verhalten nicht berücksichtigen (siehe Kapitel 4.3). Im Folgenden soll nun die effektive Dicke der ferromagnetisch mitrotierenden Schicht im Antiferromagneten bestimmt werden.

Aus dieser Annahme und dem Vergleich der Höhen des resonanten Absorptionssignals an den L_3-Kanten lässt sich der Anteil der unkompensiert rotierbaren Schichten im Antiferromagneten abschätzen.

Als Beispiel sei die Berechnung für das Eisenspektrum des HTPT-Probensystems (Übersichtsscan der Probe siehe Abbildung 6-32, bearbeitetes Spektrum siehe Abbildung 6-36) im Detail gezeigt. Zunächst einmal ist zu berücksichtigen, dass die durch Röntgenabsorption an der Eisenkante in das Vakuum freiwerdende Menge an Elektronen durch Elektron-Elektron-Streuphänomene auf dem Weg durch die Co-Schicht reduziert wird, was für die oberflächennah erzeugten Elektronen, wie zum Beispiel bei Absorption an der Co-Kante, nur im geringen Maße der Fall ist.

Unter der Annahme einer mittleren effektiven Elektronenaustrittslänge, welche mit einem exponentiellen Dämpfungsterm verknüpft wird [105] und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Eisenkonzentration durch die Legierungsbildung mit Mangan gegenüber der Cobaltkonzentration um die Hälfte verringert ist, gilt für das Verhältnis der resonanten Absorptionslinienintensitäten der Co- und der Fe-Kante:

$$\frac{I_{Fe} \cdot 2 \cdot N_{h,Co}}{I_{Co} \cdot N_{h,Fe}} = e^{-\frac{d_{Co}}{\xi_a}} . \tag{6.2}$$

$I_{Fe,Co}$ geben die jeweiligen Peakhöhen an, $d_{Co} = 4\ \mathrm{nm}$ ist die Dicke der Co-Schicht und ξ_a bezeichnet die zu bestimmende effektive Austrittslänge. Der Faktor zwei berücksichtigt die Stöchiometrie der FeMn-Lage.

Für die aus dem Übersichtsspektrum (Abbildung 6-32) bestimmten Kantenhöhen $I_{Co} = 0,69$ und $I_{Fe} = 0,05$ sowie mit den 3d-Lochzahlen $N_{h,Co} = 2,49$ und $N_{h,Fe} = 3,22$ ergibt sich die Austritts-

länge in diesem Fall zu $\xi_a \approx 1{,}8\ \mathrm{nm}$ und stimmt sehr gut mit Literaturwerten vergleichbarer Systeme überein [133].

Mit der so gewonnenen Austrittslänge lässt sich jetzt die Dicke des ferromagnetisch und damit unkompensiert an die Co-Schicht gekoppelten Anteils des nominellen Antiferromagneten abschätzen. Die Rechnung wird in der Näherung ausgeführt, dass die Absorptionslänge der Röntgenstrahlung groß gegenüber der Austrittslänge der Elektronen ist [105]. Hierbei wird ermittelt, wie dick eine vollständig ferromagnetische Schicht sein müsste, um zusammen mit der als vollständig antiferromagnetisch angenommenen, darunterliegenden Schicht ein entsprechend reduziertes XMCD-Signal zu ergeben, welches äquivalent zum Messergebnis ist.

Sei I_{abs} die Menge der durch Absorption pro Längeneinheit (in die Tiefe) entstehenden Elektronen. Die zu bestimmende Dicke der einen magnetischen Beitrag liefernden Schicht sei x_1, die Gesamtdicke der Schicht sei d_{ges}. Aus einem Bereich ausgehend von einer Tiefe x_1 bis hin zur Oberfläche tragen $I(x) = \int_0^{x_1} I_{abs} \cdot e^{-\frac{x}{\xi_a}} dx$ Elektronen zum Signal bei. Vergleicht man nun das Verhältnis von XMCD-Signal und XAS-Signal $\frac{I_{XMCD}}{I_{XAS}} = I_{mess}$ zu den Werten von reinem Eisen, [128] bei dem die Gesamtdicke d_{ges} ein magnetisches Signal liefern würde (dieses Verhältnis soll hier als I_{lit} bezeichnet werden), so erhält man eine Abschätzung über den Anteil der unkompensierten rotierbaren Momente an der gesamten Eisenschicht der untersuchten Probe und zwar unter der gerechtfertigten Annahme (z.B. 6.3.2), dass sich die unkompensierten magnetischen Lagen an der Oberfläche der Schicht befinden. Durch die Bildung des Verhältnisses kürzen sich Korrekturfaktoren und Lochzahlen, es ergibt sich

(6.3)
$$\frac{I_{mess}}{I_{Lit}} \approx \frac{\int_0^{x_1} I_{abs} \cdot e^{-\frac{x}{\xi_a}} dx}{\int_0^{d_{ges}} I_{abs} \cdot e^{-\frac{x}{\xi_a}} dx} = \frac{1 - e^{-\frac{x_1}{\xi_a}}}{1 - e^{-\frac{d_{ges}}{\xi_a}}}.$$

Für das betrachtete Spektrum lässt sich (6.3) nach x_1 auflösen, man erhält

(6.4)
$$x_1 \approx -\xi_a \cdot \ln\left(1 - \frac{I_{mess}}{I_{Lit}}\left(1 - e^{-\frac{d_{ges}}{\xi_a}}\right)\right).$$

Im betrachteten Spektrum beträgt das Verhältnis von XMCD und XAS-Signal an der L_3-Kante bei 708,5 eV $I_{mess} = 0{,}06$, der Wert aus den Messungen von Chen et al. [128] beträgt $I_{Lit,Fe} = 0{,}57$.

Nach Einsetzen aller bekannten Größen in (6.4) ergibt sich für die Dicke der magnetisch aktiven Schicht

$$x_{1,Fe} \approx 0,20 \text{ nm},$$

also etwa eine halbe Monolage [110]. Für die entsprechenden Mn-Spektren (Abbildung 6-34) wurden die Messungen von O'Brien et al. [133] als XAS/XMCD-Referenz herangezogen. Der daraus erhaltene Wert für das Verhältnis der XMCD- zur XAS-Intensität an der L_3-Kante beträgt $I_{Lit,Mn} = 0,42$. Die Berechnung der Dicke des rotierbaren Anteils liefert einen Wert von $x_{1,Mn} \approx 0,60 \text{ nm}$ und damit etwa anderthalb Monolagen.

Aus dieser Abschätzung wird die enorme Auflösungsfähigkeit der XMCD-Methode deutlich, man sieht, dass in der Beispielmessung insgesamt etwa eine Monolage der FeMn-Schicht unkompensiert ist und an den Ferromagneten koppelt. Verglichen mit anderen Abschätzungen des rotierbaren Anteils aus Asymmetrien in ebenfalls synchrotronbasierten Photoemissionsmessungen [49], die jedoch nur für die Eisenkante durchgeführt wurden, ergibt sich hier ein leicht erhöhter Wert. Die gleichen Berechnungen wurden für alle in Kapitel 6.3 gezeigten XMCD-Messungen im TEY-Modus durchgeführt, die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 8 aufgeführt, ebenso findet sich dort nochmals eine Auflistung aller ermittelten Spin- und Bahnmomente rotierbarer unkompensierter magnetischer Momente an den verschiedenen Probensystemen. Wie dort zu sehen ist, trifft die grobe Übereinstimmung der rotierbaren Schichtdicke mit der Abschätzung in [49] also nur auf die HTPt- und NTPt-Systeme zu, während die MTPt-Probe eine weitaus größere effektive Dicke der rotierbaren Lage aufweist.

Tabelle 8: Übersicht über die Analyseergebnisse aller in dieser Arbeit gezeigten Spektren, die Tabelle enthält die Verhältnisse von XMCD-Signal zu XAS-Intensität an der L_3-Kante (I_{mess}), die dazugehörigen Referenzwerte I_{ref} (Fe aus [128], Mn aus [133]), sowie eine Übersicht der „effektiven Dicke" des Anteils rotierbarer Momente im Antiferromagneten (rotierbarer Anteil). Außerdem sind die über die aus beiden Polarisationen gemittelten Ergebnisse für Spin-und Bahnmomente zum Vergleich aufgeführt.

Messung	Probentyp	H_{EB} in Reflektivität (Oe)	H_C in Reflektivität (Oe)	Rotierbarer Anteil (nm)	$\mu_s(\mu_B)$ gemittelt	$\mu_l(\mu_B)$ gemittelt
Abbildung 6-34 (Mn)	HTPt (100)-orientiert	250	200	0,60	0,28	0,06
Abbildung 6-36 (Fe)	HTPt (100)-orientiert	250	200	0,20	0,12	0,03
Abbildung 6-41 (Mn)	NTPt (111)-orientiert	200	100	0,27	0,13	0,04
Abbildung 6-42 (Fe)	NTPt (111)-orientiert	200	100	0,48	0,26	0,06
Abbildung 6-46 (Mn)	NTPt (Mn-Überschuss)	85	85	0,72	0,32	0,10
Abbildung 6-47 (Fe)	NTPt (Mn-Überschuss)	85	85	1,46	0,67	0,17
Abbildung 6-50 (Mn)	MTPT (volle Cu-Schicht)	250	50	1,14	0,40	0,08
Abbildung 6-51 (Fe)	MTPt (volle Cu-Schicht)	250	50	0,58	0,27	0,10
Abbildung 6-53 (Mn)	MTPt (red. Cu-Schicht)	0	100	1,99	0,55	0,15
Abbildung 6-54 (Fe)	MTPt (red. Cu-Schicht)	0	100	1,76	0,60	0,17

Der erhöhte Wert der Spinmomente für verschwindenden Exchange-Bias korreliert also, wie aus Tabelle 8 ersichtlich, aufgrund der Art der Berechnung mit einer Erhöhung der effektiven Dicke des

rotierbaren Anteils, der sich im Maximalfall für die Spektren der Probe mit dünner Kupferunterlage (Abschnitt 6.3.7, siehe Abbildung 6-53 und Abbildung 6-54) über 2 nm oder etwa sechs Monolagen ausdehnt. Dies entspricht etwa 25% des Antiferromagneten.

Die Erklärung für diesen hohen Anteil an rotierbaren Momenten liegt wie in Kapitel 6.3.7 diskutiert in der Schwächung des Antiferromagneten. Dessen geordnete antiferromagnetische Kopplung und damit auch die Néel- und Blocking-Temperaturen werden durch die reduzierte Dicke der Kupferschicht verringert. Dies ermöglicht der Co-Schicht, mittels der ferromagnetischen Austauschwechselwirkung einen Großteil der grenzflächennahen magnetischen Momente im Antiferromagneten parallel auszurichten. Die Tatsache, dass der absolute Anteil an rotierbaren Momenten der MTPt-Probe erhöht ist, ist in der erhöhten kristallinen Unordnung dieser Probe begründet, die auch das geringere Koerzitivfeld verursacht. Die gleiche Unordnung sorgt allerdings auch für den hohen Exchange-Bias dieser Probe, da die geringe Korngröße eine höhere Anzahl an möglichen „Pinningzentren“ mit sich bringt, als es beispielsweise im geordneten HTPt-System der Fall ist [148] (vergleiche Abschnitt 6.2.1). Die in diesen Proben entstandenen gepinnten Momente sind zwar von geringerer Anzahl, dafür ist dieses System aber stabiler gegen thermische Anregungen, was mit einer größeren Ausdehnung der antiferromagnetischen Domänen erklärt werden kann (vgl. Kapitel 6.2.1).

Die Beobachtungen lassen sich kurz in das Zusammenspiel zweier Mechanismen zusammenfassen, einerseits ein „kollektiver Exchange-Bias“, der die Auswirkungen gepinnter Momente auf einzelne Domänen beschreibt, deren Größe mit der Korngröße korreliert ist und daher für das HTPt-System maximal ist. Die Anzahl der rotierbaren unkompensierten Momente ist in diesem System demzufolge am geringsten. Der andere Mechanismus lässt sich als ein lokaler Exchange-Bias beschreiben, der durch die Absolutzahl lokaler einzelner gepinnter Momente bestimmt wird, die vor allem in Bereichen stark gestörter Kristallsymmetrie wie z.B. Korngrenzen vorliegen können. In ungeordneten Systemen wie dem NTPt-System oder der MTPt-Probe sind diese zahlreicher zu finden, die Unordnung bedingt allerdings eine reduzierte Anisotropie und damit ein reduziertes Koerzitivfeld sowie eine stärkere Temperaturabhängigkeit, wie in den SQUID-Messungen (Abschnitt 6.2.1) zu sehen war.

Neben der absoluten Zunahme der rotierbaren Momente für steigende Unordnung in der Kristallstruktur des Antiferromagneten wird im Folgenden die relative Zunahme rotierbarer Momente bei Reduzierung der unidirektionalen Anisotropie diskutiert. Diese Beobachtung trat wie gesehen auch bei den in Kapitel 6.3.6 (Spektren siehe Abbildung 6-46 und Abbildung 6-47) gezeigten Messungen für einen erhöhten Mn-Anteil im Antiferromagneten auf, hier wurde die Schwächung der antiferromagnetischen Ordnung durch eine Veränderung der Stöchiometrie erzeugt.

Besonders deutlich wird die Erhöhung des rotierbaren Anteils in beiden Fällen an den Eisenspektren, wo sowohl die Spinmomente als auch die Dicke der rotierbaren Schicht sich für einen geschwächten Antiferromagneten, der durch einen reduzierten Exchange-Bias an der Messposition indiziert wird, deutlich vergrößern. An den Mn-Kanten ist der Effekt zwar auch präsent, aber nicht im gleichen Aus-

maß wie an den Fe-Kanten. Interessanterweise zeigen die Absolutwerte für die Menge der rotierbaren Mn- und Fe-Momente keinen eindeutigen Trend für die Messungen an den verschiedenen Probensystemen, lediglich die Änderung des rotierbaren Anteils an der Eisenkante ist stärker ausgeprägt. Da die bisher gewonnen Erkenntnisse lediglich auf der Messung rotierbarer unkompensierter Momente beruhen, die nur die grenzflächennahen Regionen des Antiferromagneten beschreiben, welche zudem stark von Wechselwirkungen mit dem benachbarten Ferromagneten betroffen sind, soll nun ergänzend dazu eine weitergehende Analyse erfolgen, die zusätzliche Informationen über die Wechselwirkung der magnetischen Momente im Antiferromagneten mit dem Gitter anhand der Auswirkungen der Spin-Bahn-Kopplung auf die Form der unmagnetischen XAS-Spektren erbringen soll.

Wie im Folgenden gezeigt wird, liefert dies weitere Aufschlüsse über die elementspezifische Kopplung der magnetischen Momente an das Kristallgitter und eine weitere Erklärung der erhöhten Zunahme rotierbarer Eisenmomente bei Reduktion der unidirektionalen Anisotropie und damit des Exchange-Bias.

6.3.9. Momentenanalyse der gemessenen Spektren

Betrachtet man nicht nur die absoluten Flächen unterhalb der Spektren, sondern auch ihre Form, kann man wie in Abschnitt 5.3.3 gezeigt, weitere Rückschlüsse auf die magnetischen Probeneigenschaften gewinnen [98]. Aus der Entstehung eines Lochs in der 2p-Schale resultieren wie in Abschnitt 5.3.3 gezeigt, sogenannte Multipol-Momente, die mit der 3d-Schale koppeln und die Form und Ausprägung der einzelnen Kanten verändern. Je nach Stärke der Grundzustandseigenschaften wie Spinmoment, Bahnmoment oder Spin-Bahn-Kopplung verändert sich die Form der XAS/XMCD-Spektren. Diese Änderung kann zu einer quantitativen Abschätzung bzw. Bestimmung der einzelnen Grundzustandsbeiträge verwendet werden. Die Änderung der Spektrenform wurde in Abbildung 5-14 gezeigt. Im Vergleich zu Anwendungen des XMCD-Effektes wurde dieses Verfahren bislang nur selten durchgeführt, im Zusammenhang mit Exchange-Bias-Systemen noch gar nicht.

Insbesondere soll sich bei dieser Analyse auf die Auswertung des Beitrages der Spin-Bahn-Wechselwirkung in der 3d-Schale konzentriert werden, deren Erwartungswert aus der Momentenanalyse bestimmt werden kann, obwohl die magnetischen Momente im Antiferromagneten in überwiegend kompensierter Form vorliegen. Man verspricht sich davon insbesondere weitere Informationen über das Verhalten und die Stärke des magnetischen Bahnmomentes an den verschiedenen Absorptionskanten und damit die Ankopplung der magnetischen Momente an das Gitter, die ja schließlich über die Spin-Bahn-Wechselwirkung die magnetokristalline Anisotropie des untersuchten Systems bestimmen. Die Berechnung der Spin- und Bahnmomente aus den Summenregeln ist hinge-

gen aufgrund der kleinen Absolutwerte mit einem teilweise großen relativen Fehler behaftet, wie aus den obigen Tabellen zu sehen ist. Darüber hinaus liefert die Methode der Momentenanalyse ein Bild der gesamten, zum nichtmagnetischen Absorptionssignal beitragenden Schicht, während bei der Summenregelauswertung, die zu den Projektionen von Spin- und Bahnmoment auf die Magnetisierungsachse führt, nur der rotierbare unkompensierte Teil der magnetischen Momente betrachtet wird. Zur Bestimmung der Spin-Bahn-Wechselwirkung wird ausgenutzt, dass diese, wie in Abbildung 5-14 zu sehen ist, das gegenseitige Flächenverhältnis der beiden L-Kanten zueinander verändert. Dieses Verhältnis wird in der Literatur mit dem englischen Begriff „Branching ratio“ bezeichnet und soll nun zur weiteren Untersuchung der Einflüsse des Kristallgitters auf die Probenmagnetisierung herangezogen werden. Als „Branching ratio“ sei hier die Größe

(6.5) $$B = \frac{A_{L_3}}{A_{L_3} + A_{L_2}}$$

definiert, wobei die $A_{L_{2,3}}$ den resonanten untergrundfreien Flächen unter den dem jeweiligen Index entsprechenden Kanten zugeordnet sind. Eine sehr ausführliche theoretische Betrachtung dieses Effektes ist in [149] präsentiert, experimentelle Anwendungen auf gemessene Spektren finden sich beispielsweise in [99, 150].

Dem Beispiel von Dhesi et al. [150] folgend, wurde auch hier anhand des „Branching ratios“ der Beitrag der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die einzelnen Spektren bestimmt.

Es gilt hierbei

(6.6) $$B = B_0 + (B_0 - 1)\frac{\langle l \cdot s \rangle}{N_h},$$

wobei $\langle l \cdot s \rangle$ der Erwartungswert der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist, B_0 bezeichnet ein idealisiertes Verhältnis der L_3- und L_2-Kanten bei verschwindender Spin-Bahn-Kopplung in der 3d-Schale, welches allerdings weiterhin elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den 2p- und 3d-Orbitalen berücksichtigt, die eine Änderung des rein entartungsbasierten L_3/L_2-Kantenverhältnis von 2:1 aufgrund quantenmechanischer Mischungsphänomene der L_2- und L_3-Übergänge zur Folge haben. In Abwesenheit solcher Wechselwirkungen wird damit ein statistischer Wert von $B_0 = 2/3$ erreicht [149-151].

Der statistische Wert von $B_0 = 2/3$ wurde auch hier für die Berechnungen des Erwartungswertes der Spin-Bahn-Kopplung verwendet. Der genaue Wert unterliegt Einflüssen der Kristallumgebung und ist äußerst schwierig abzuschätzen [149], insbesondere unter Berücksichtigung der komplizierten Bindungsverhältnisse an der ferromagnetischen/antiferromagnetischen Grenzfläche.

Tabelle 9: Gegenseitige Flächenverhältnisse unter den L_3 und L_2-Kanten der gemessenen XAS-Spektren („Branching ratios“), die Parameter B_0 wurden auf den statistischen Wert von 2/3 festgelegt (siehe Text). N_h: Lochzahl in den 3d-Bändern, $L_{2,3}$: Intensität der weißen Linien der kantennormierten Spektren, B_0: Branching ratio ohne Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung, <l*s>: Erwartungswert der Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Messung	Probentyp	N_h	L3/L3+L2 (Branching ratio)	B_0	<l*s>/N_h
Abbildung 6-34 (Mn)	HTPt (100)-orientiert	4,64	0,72	0,67	-0,15
Abbildung 6-36 (Fe)	HTPt (100)-orientiert	3,22	0,68	0,67	-0,03
Abbildung 6-41 (Mn)	NTPt (111)-orientiert	4,77	0,74	0,67	-0,21
Abbildung 6-42 (Fe)	NTPt (111)-orientiert	3,39	0,69	0,67	-0,07
Abbildung 6-46 (Mn)	NTPt (Mn-Überschuss)	4,88	0,75	0,67	-0,25
Abbildung 6-47 (Fe)	NTPt (Mn-Überschuss)	3,43	0,70	0,67	-0,09
Abbildung 6-50 (Mn)	MTPT (volle Cu-Schicht)	4,52	0,75	0,67	-0,26
Abbildung 6-51 (Fe)	MTPt (volle Cu-Schicht)	3,39	0,70	0,67	-0,10
Abbildung 6-53 (Mn)	MTPt (red. Cu-Schicht)	4,58	0,75	0,67	-0,24
Abbildung 6-54 (Fe)	MTPt (red. Cu-Schicht)	3,26	0,72	0,67	-0,16

Die sich aus der Berechnung ergebenden Resultate für die „Branching Ratios“ sind zusammen mit den Lochzahlen und den Parametern B_0 in Tabelle 9 aufgeführt. In der letzten Spalte ist der Erwartungswert der Spin-Bahn-Wechselwirkung pro Loch in der 3d-Schale aufgetragen. Für die Anzahl der

Löcher N_h wurde der bereits im Zuge der Summenregelnauswertung verwendete Wert angenommen[14].

Zunächst erkennt man für alle Messungen eine stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung an den Mn-Kanten (grüne Zeilen) als an den Fe-Kanten (rote Zeilen). Der Wert der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist zunächst unabhängig vom Vorhandensein des Exchange-Bias und unterliegt für die ungeordneteren Proben (MTPt und NTPt) nur geringen Schwankungen. Lediglich für die HTPt-Probe, die eine erhöhte kubische Ordnung aufweist, ist der Wert reduziert. Da das 3d-Bahnmoment aufgrund der Delokalisierung der Atomorbitale in symmetrischen Festkörpern üblicherweise verschwindet („quencht"), ist die Reduktion des Bahnmomentes für das HTPt-Probensystem nicht überraschend. Die erhöhten Werte der Spin-Bahn-Wechselwirkung in den anderen Probensystemen sind somit auf eine größere Unordnung und eine damit verbundene Verringerung der Kristallsymmetrie zurückzuführen, die sich zunächst in erhöhten Bahnmomenten und damit auch in einer stärkeren Spin-Bahn-Wechselwirkung äußert. Anhand der Betrachtung und quantitativen Auswertung der einzelnen Spektren erscheint somit folgender Mechanismus realistisch:

Wie gesehen (vgl. Abschnitt 6.3.8), reduziert eine Veränderung der Stöchiometrie des Antiferromagneten oder eine Veränderung der Dicke der Cu-Pufferschicht die unidirektionale Anisotropie des feldgekühlten FeMn/Co-Systems und ermöglicht eine vermehrte unkompensierte Rotation von magnetischen Momenten in der FeMn-Lage mit der ferromagnetischen Co-Schicht.

Da die Kopplung der Fe-Atome an das Gitter aufgrund der im Vergleich zum Mangan reduzierten Spin-Bahn-Wechselwirkung schwächer ist und zudem die bevorzugte Kopplung zwischen Fe und Co ferromagnetischer Art ist, ist der Effekt der Zunahme der rotierbaren magnetischen Momente an der Eisenkante deutlich ausgeprägter als an der Mn-Kante.

Die stärkere Ankopplung der Mn-Bahnmomente an das Gitter erklärt auch die ausgeprägtere Multiplett-Struktur dieser Spektren, die ja erst durch Auswirkungen der Gitterumgebungen auf die elektronische Struktur zustande kommt. Am Eisen mit aufgrund des dort festgestellten kleineren Bahnmomentes schwächerer Spin-Bahn-Kopplung ist dieser Effekt nicht feststellbar. Die stärkere Ankopplung des Mangans an das Gitter macht folgenden Mechanismus vorstellbar. Beim Feldkühlen befinden sich sowohl die Eisen- als auch die Manganatome oberhalb der Néel-Temperatur in einer paramagnetischen Phase, die durch die Austauschwechselwirkung mit der Co-Schicht ausgerichtet wird. Kühlt man nun den Antiferromagneten unterhalb seiner Ordnungstemperatur, so frieren an Stellen mit erhöhter Kristallanisotropie die sogenannten gepinnten magnetischen Momente sowohl kompensiert als auch unkompensiert ein. Da wie in diesem Kapitel gezeigt, die Mn-Atome eine stärkere Ankopplung an das Gitter zeigen, ist hier ein stärkerer Effekt zu erwarten als an der Eisenkante. Der

[14] Für eine Übersicht siehe ebenfalls Tabelle 9.

Rest der magnetischen Momente des Antiferromagneten ordnet sich in der bekannten magnetischen Ordnung an, durch die hohe Austauschkopplung mit dem Ferromagneten und die endliche Anisotropie ist jedoch ein grenzflächennaher Teil der magnetischen Momente in der Lage, mit dem Ferromagneten mitzurotieren. Die Ausdehnung dieses rotierbaren Anteils ist sowohl von der Kristallitgröße als auch von der Menge und der magnetokristallinen Anisotropie der gepinnten Momente abhängig.

Durch die aus den vorherigen Kapiteln gewonnenen Erkenntnisse lässt sich nun ein Modell zu den im FeMn/Co-System ablaufenden Mechanismen erstellen, das die mikroskopische Ursache des Exchange-Bias erklären kann.

Da die Mn-Atome eine antiferromagnetische Kopplung zu ihren Nachbarn energetisch bevorzugen, kommt es durch den Einfluss des Ferromagneten zu einem frustrierten Zustand der gepinnten magnetischen Momente, da diese aufgrund der lokal erhöhten Kristallanisotropie in ihrer Position verharren. Da dieser frustrierte Zustand durch den Feldkühlprozess gerichtet ist, führt er zur unidirektionalen Anisotropie des gesamten Systems. Auch die Eisenatome können in einen frustrierten Zustand übergehen, da in diesem Fall jedoch sowohl die Ankopplung an das Gitter kleiner ist als auch eine bevorzugte ferromagnetische Kopplung mit den anderen Eisenatomen vorliegt, ist die Auswirkung dieser Frustration geringer als im Falle der Manganatome anzunehmen.

Ist die unidirektionale Anisotropie des Antiferromagneten bzw. die magnetokristalline Ansisotropie der eingefrorenen Momente zu gering, so rotieren diese Momente trotz des Feldkühlprozesses mit dem Ferromagneten mit oder ordnen sich in das antiferromagnetische Gitter ein. Somit ist eine Reduzierung des Exchange-Bias, wie im Falle der veränderten Stöchiometrie des Antiferromagneten oder das totale Verschwinden des Exchange-Bias wie im Falle der reduzierten Dicke der Cu-Schicht festzustellen.

Damit das Einfrieren von magnetischen Momenten im Antiferromagneten einen Exchange-Bias bewirkt, bedarf es also stets einer Rotation von magnetischen Momenten in ihrer Umgebung, die eine Veränderung der resultierenden Austauschkopplung der gepinnten Momente mit sich bringt. In einem Antiferromagneten müssen diese gepinnten Momente nicht einmal unkompensiert sein, von Bedeutung ist jeweils nur die relative Orientierung der magnetischen Umgebung zu ihrer bevorzugten Position im Gitter. Das Schema dieses Modelles ist in Abbildung 6-55 gezeigt, die Austauschkopplung mit dem Ferromagneten ist dort durch Federn symbolisiert, die die oberen Schichten des Antiferromagneten parallel ausrichten. Darunter entstehen im Antiferromagneten frustrierte Kopplungen (in der Abbildung durch Kreuze symbolisiert), da die dort bevorzugte Ausrichtung magnetischer Momente antiparalleler Art ist. Im entspannten Zustand (oberes Bild) ist die Anzahl ferromagnetischer und damit frustrierter Kopplungen geringer als im unteren Bild („frustrierter Zustand“), wodurch der obere Zustand energetisch begünstigt ist; es kommt zum Exchange-Bias.

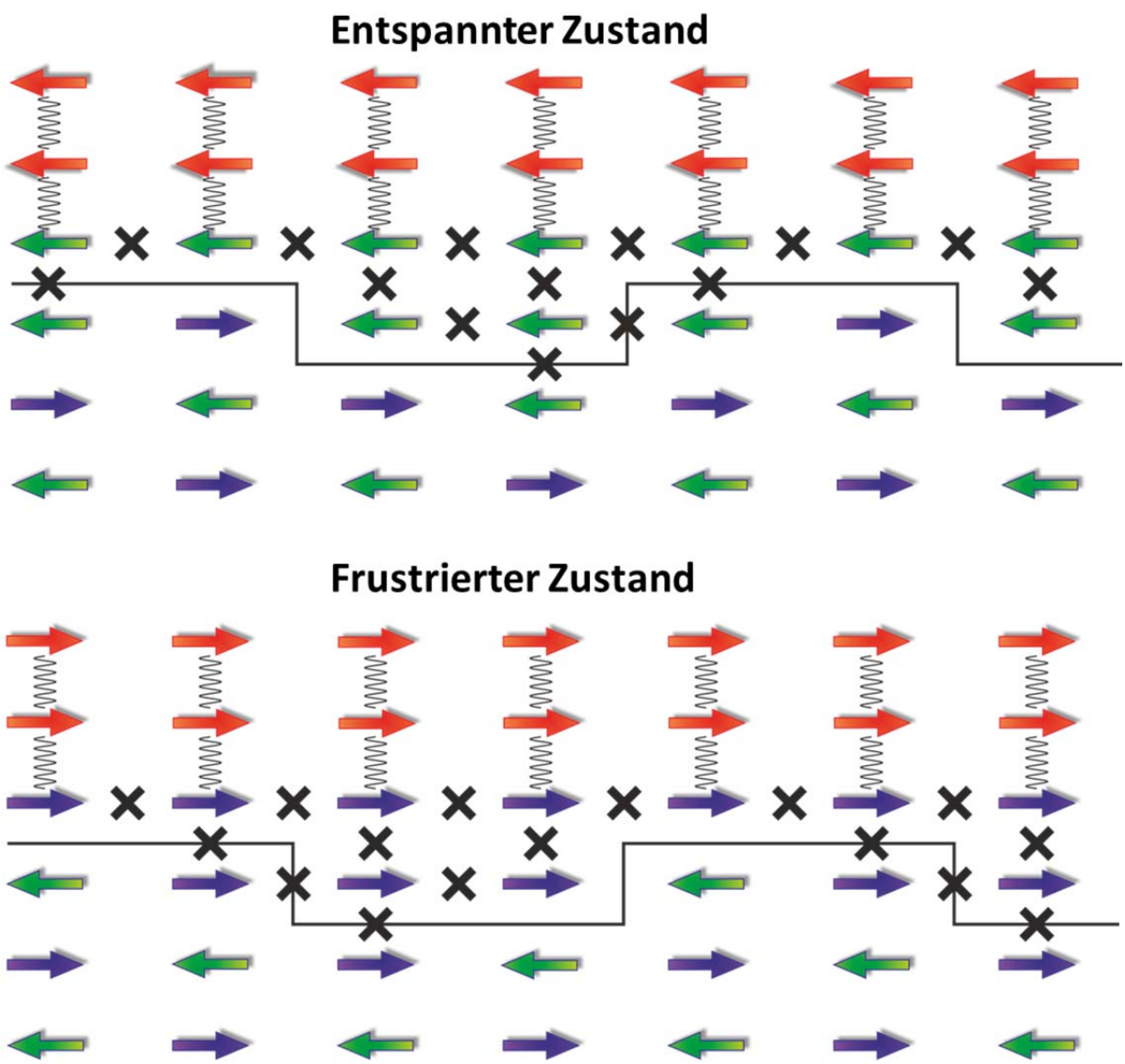

Abbildung 6-55: Schema des Exchange Bias in den untersuchten Proben. Der Ferromagnet (rot) dreht über die Austauschkopplung die oberen Schichten des Antiferromagneten parallel und unkompensiert mit sich (blaue Pfeile). Die darunter liegenden Schichten des Antiferromagneten sind kompensiert. Je nach Ausrichtung des Ferromagneten entsteht eine veränderte Zahl frustrierter Kopplungen (schwarze Kreuze), die bevorzugte Richtung wurde durch den Feldkühlprozess in die Proben eingeprägt.

Es konnte nun zwar ein mögliches Modell für das Zustandekommen des Exchange-Bias im FeMn/Co-System entwickelt und veranschaulicht werden, jedoch wurden bislang in dieser Arbeit bisher noch keine Messungen der gepinnten unkompensierten magnetischen Momente präsentiert. Dies soll im folgenden Kapitel geschehen.

6.3.10. Gepinnte Momente

Nach Abschluss der Analyse der rotierbaren Momente wurden die gemessenen Spektren systematisch auf die Existenz von unkompensierten gepinnten Momenten untersucht, wie sie in [41] gefunden wurden und wie sie in verschiedenen Modellen für die Erklärung des Exchange-Bias herangezogen werden (siehe Abschnitt 4.3 und Unterkapitel).

Abbildung 6-56 und Abbildung 6-57 zeigen exemplarisch die Ergebnisse dieser Analysen für die in Abbildung 6-50 und Abbildung 6-51 gezeigten Spektren.

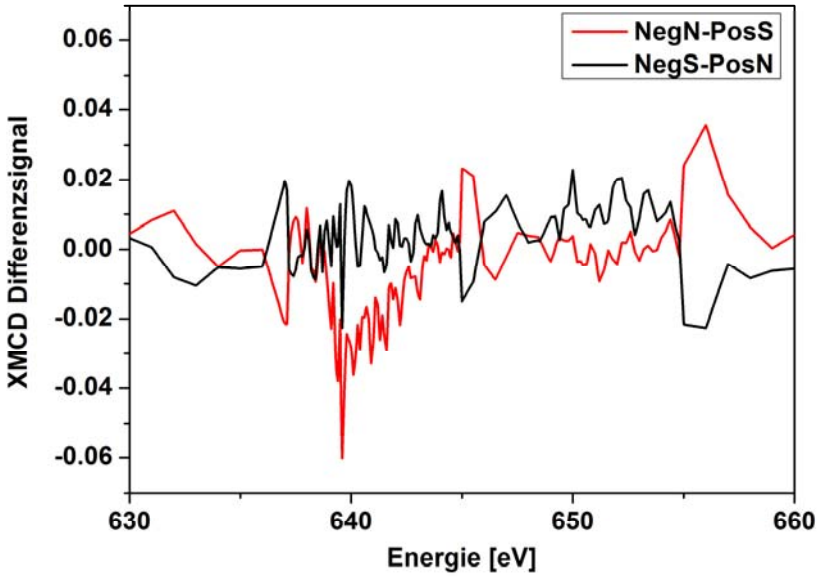

Abbildung 6-56: Auf gepinnte Momente sensitives Differenzsignal an der Mn-Kante. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 6-50 gezeigt. Es ist kein nennenswerter Beitrag gepinnter Momente zu erkennen.

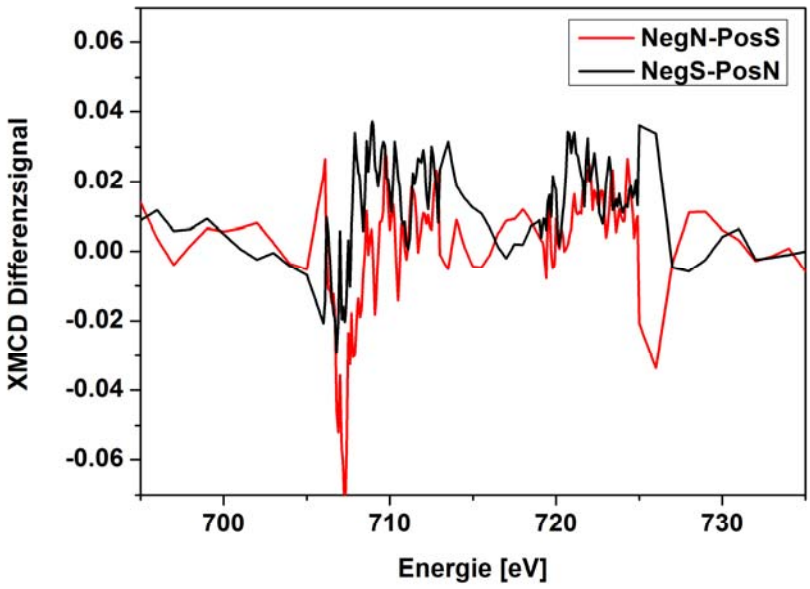

Abbildung 6-57: Auf gepinnte Momente sensitives Differenzsignal an der Fe-Kante, die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 6-54 zu sehen. Auch an der Eisenkante ist kein Beitrag unkompensierter gepinnter Momente zu sehen.

An beiden Absorptionskanten konnte im Rahmen der experimentellen Auflösung kein signifikantes Differenzsignal detektieren werden, was bedeutet, dass nahezu die Gesamtheit der unkompensierten Momente eine Rotation mit der darüber liegenden Co-Schicht ausführt. Diese Untersuchungen wurden für alle in dieser Arbeit hergestellten Probentypen durchgeführt, in keinem der Systeme war ein Hinweis auf unkompensierte gepinnte Momente zu entdecken. Da in der Probe keine unkompensierten gepinnten Momente nachgewiesen werden konnten, gibt es zwei Möglichkeiten der Erklärung des EB in diesem System. Die erste wäre, dass die gepinnten Momente zwar unkompensiert sind, dafür aber in tief liegenden Bereichen des Antiferromagneten zu finden wären und dort an die rotierbaren Momente dieser Schicht ankoppeln. Die zweite Erklärung wäre ein kompensierter Pinningmechanismus, der wie im vorherigen Kapitel 6.3.9 beschrieben auch zu einem Exchange-Bias führen kann, jedoch in XMCD-Messungen nicht zu detektieren wäre. Da jedoch zu diesen Vorstellungen kein quantitatives Modell existiert und der vergrabene Bereich des Antiferromagneten im Allgemeinen experimentell schwer zugänglich ist, bleibt diese Theorie zunächst spekulativ und muss in folgenden Arbeiten überprüft werden.

Um zumindest eine Abschätzung über die maximale Anzahl der gepinnten Momente geben zu können, gesetzt dem Fall, dass sie in einer unkompensierten Art und Weise vorliegen, wurde in Anlehnung an Kapitel 6.3.8 folgende Abschätzung vorgenommen.

Zunächst geht man von der doppelten Rauschamplitude als minimal notwendiges Differenzsignal $p_{\min}$ zur Detektion unkompensierter Momente aus, was etwa 0,1 Einheiten im Falle kantennormierter Absorptionsspektren entspricht und davon, dass wie im Spin-Glas-Modell von Radu et al. auch

eine rotierbare Grenzschicht der antiferromagnetischen Lage an der Grenze zum Ferromagneten vorliegt. Die zweite Annahme geht davon aus, dass die gepinnten Momente unterhalb der rotierbaren Momente sitzen. Somit lässt sich nach dem in Abschnitt 6.3.8 vorgestellten Schema der exponentiellen Dämpfung des Absorptionssignals mit zunehmender Tiefe des Signalursprungs eine Abschätzung der zur Detektion erforderlichen effektiven Dicke einer Schicht gepinnter magnetischer Momente vornehmen. Für die nachweisbare Mindestdicke ergibt sich damit

(6.7)
$$x_2 = -2\ln\left(\exp\left(-\frac{x_1}{\xi}\right) - \frac{p_{\min}}{1-\exp\left(-\frac{d}{\xi}\right)}\right)$$

$x_{1,2}$ geben hierbei die Anfangs- bzw. Endtiefen der gepinnten Schicht an, die Differenz der beiden Größen ergibt folglich die Dicke der gepinnten Schicht. ξ bezeichnet die in Kapitel 6.3.8 bereits berechnete Austrittslänge der Elektronen, d die Gesamtdicke der betrachteten Schicht. Die sich daraus ergebende Kurve ist in Abbildung 6-58 gezeigt, wobei der Einschub die Positionen der untersuchten Proben mit Exchange-Bias auf der ermittelten Kurve andeutet. Die Sensitivität der Messungen liegt also bei einer effektiven Dicke von etwa einer siebtel Monolage (≈0,4 nm, vgl. Abschnitt 6.1.1), die in den entsprechenden Tiefen noch ein detektierbares XMCD-Differenzsignal ergeben würde. Da dies nicht der Fall war, muss die tatsächliche effektive Dicke der unkompensierten Momente also unterhalb dieses Wertes liegen.

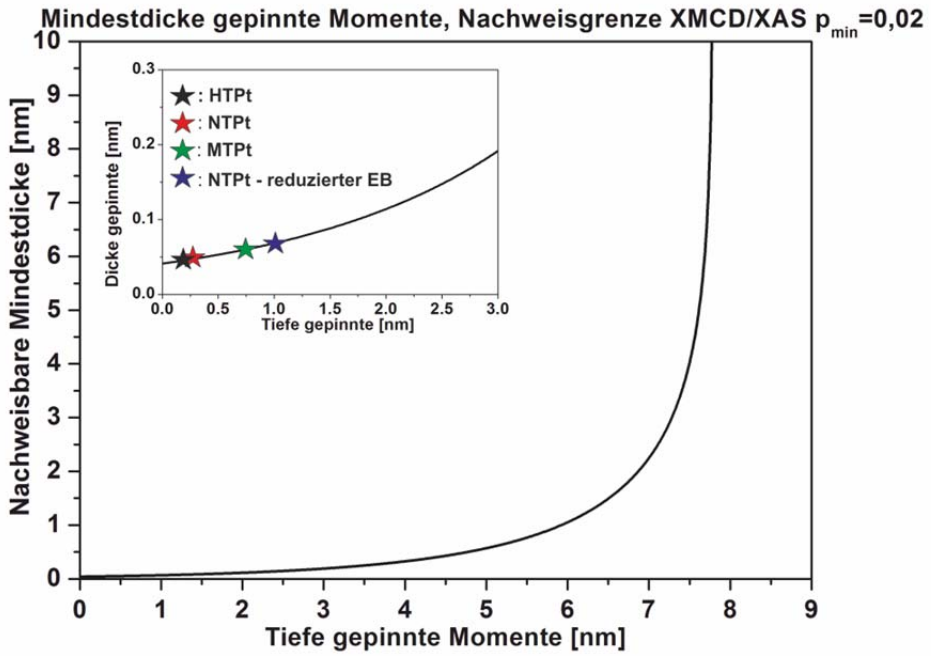

Abbildung 6-58: Abschätzung zur Nachweisgrenze gepinnter Momente in den untersuchten Proben. Der Einschub zeigt den Ausschnitt der Skala, der die Dicken der rotierbaren Schichten unkompensierter magnetischer Momente der in dieser Arbeit untersuchten Proben mit Exchange-Bias enthält. Die einzelnen Proben sind dort mittels farbiger Sterne eingeordnet.

6.3.11. Schlussfolgerungen aus den Röntgenabsorptionsmessungen.

Nach der Durchführung und Analyse zahlreicher Röntgenabsorptionsmessungen, die in den vorhergegangenen Unterkapiteln präsentiert wurden, sollen nun noch einmal die wichtigsten Schlussfolgerungen zusammengefasst werden.

Es wurden an allen fünf vermessenen, in Tabelle 8 und Tabelle 9 aufgeführten Probensystemen (HTPt, NTPt, NTPt mit Mn Überschuss, MTPt mit ausreichend dicker Cu Schicht, MTPt mit reduzierter Cu-Schicht), die jeweils unterschiedliche kristalline Eigenschaften und Werte von H_{EB} und H_C aufweisen, Röntgenabsorptions- und XMCD Studien durchgeführt.

Hierbei wurden zweifelsfrei bisher unbekannte Phänomene beobachtet: Die Mn-Komponente weist ein unerwartet hohes rotierbares magnetisches Moment auf, das im Bereich von 0,17 μ_B (HTPt-System, $H_{EB} \approx 25$ mT) und 0,70 μ_B (MTPt-System, $H_{EB} \approx 0$) liegt. Es ist damit in einer ähnlichen Größenordnung wie das rotierbare Fe Moment mit 0,15 μ_B bis 0,77 μ_B. Der Bahnanteil beider Momente zeigt einen für metallische Systeme unerwarteten Wert von durchgängig μ_l/μ_s 20 – 30 %, der damit bei dem 4 – 6 fachen des in rein metallischen Systemen beobachteten Wertes liegt.

Die unkompensierten rotierbaren Momente sind stets nahe der Grenzfläche lokalisiert, eine Abschätzung des unkompensierten Anteils des Antiferromagneten aus dem Anteil des magnetischen Beitra-

ges des XAS-Gesamtsignals ergibt einen effektiven rotierbaren Bereich von bis zu vier vollständig rotierbaren Monolagen im Antiferromagneten bei vorliegendem Exchange-Bias.

Das Auftreten verschiedener Exchange-Bias und Koerzitivfeldwerte lässt sich in Verbindung mit den Magnetometriemessungen in Kapitel 6.2 über ein Modell unter Kombination zweier Anisotropiemechanismen erklären. Das Koerzitivfeld wird hauptsächlich von der magnetokristallinen Anisotropie beeinflusst, das Auftreten von gepinnten magnetischen Momenten verursacht die unidirektionale Anisotropie.

Dieser Mechanismus erklärt zum Beispiel das gleichzeitige Auftreten von hohem Exchange-Bias und niedrigem Koerzitivfeld am MTPt-Probensystem. Die Probe besitzt eine recht große kristalline Unordnung verglichen mit dem HTPt-System, die sich in kleinen Körnern äußert, welche wiederum die Größe der antiferromagnetischen Domänen beeinflussen. Durch die damit erhöhte Anzahl potentieller „Pinningzentren“ an Korngrenzen und kristallinen Fehlstellen erhöht sich der Exchange-Bias in der MTPt-Probe. Allerdings ist das Koerzitivfeld in der MTPt-Probe aufgrund der geringen Kristallanisotropie reduziert, die eine gleichmäßige Rotation der magnetischen Momente während einer Umkehr der Magnetisierung ermöglicht. Im HTPt-System hingegen treten größere Kristallite mit geordneter Kristallstruktur auf, was zu einer erhöhten Kristallanisotropie und somit einem erhöhten Koerzitivfeld führt.

Des Weiteren wurden zwei verschiedene Mechanismen untersucht, die die Anisotropie des Antiferromagneten reduzieren.

Zum einen wurde die Stöchiometrie des FeMn in einem NTPt-System hin zu einem Mn-Überschuss verändert, dies führte zu reduziertem EB, aber nicht zu einer wesentlichen Verringerung des Koerzitivfeldes.

Zum anderen wurde bei Untersuchungen an einer MTPt-Probe mit einer unterschiedlich dicken Cu-Schicht, ebenfalls eine Veränderung der lateralen magnetischen Eigenschaften erzeugt. Wie erwartet befand sich die FeMn-Schicht für eine ausreichende Dicke der Cu-Schicht in einer antiferromagnetischen Phase, während für eine reduzierte Dicke der Cu-Schicht ein Übergang zu einer Phase mit reduzierter Ordnung im Antiferromagneten und somit reduziertem Exchange-Bias festgestellt wurde. Vergleichbar zu Untersuchungen mit variabler Dicke des Antiferromagneten [119] konnte hierbei eine Zunahme des Koerzitivfeldes im Übergangsbereich festgestellt werden.

In beiden Fällen reduzierter antiferromagnetischer Ordnung war somit stets eine merkliche Zunahme des Beitrags unkompensierter rotierbarer Momente feststellbar. Insbesondere war ein starker Anstieg der rotierbaren Eisenmomente festzustellen.

Um diesem Verhalten auf den Grund zu gehen und um weitere Einflüsse des Kristallgitters auf die magnetische Struktur zu erhalten, wurde anhand einer Bestimmung des sogenannten Branching Ratios die Stärke der 3d-Spin-Bahn-Kopplung in den einzelnen Elementen untersucht. Deren Erwartungswert war für das hochgeordnete (100)-orientierte HTPt-System am geringsten, dies konnte über

das symmetriebedingte Quenchen der Bahnmomente erklärt werden. Beim Vergleich der element-spezifischen Spektren ergab sich für alle Messungen ein deutlich höherer Erwartungswert der Spin-Bahn-Kopplung für Mangan als für Eisen, wodurch eine stärkere Kopplung der magnetischen Momente des Mangans an das Gitter gezeigt werden konnte.

Die erhöhte Spin-Bahn-Kopplung der Mn-Atome kann somit auch die geringere Zunahme der Zahl rotierbarer Momente in den Mangan-Spektren bei verschwindendem Exchange-Bias erklären. Während die magnetischen Momente des Eisens relativ ungehindert mit dem ferromagnetischen Co rotieren können, ist die Rotation der Mn-Momente vermutlich durch die Spin-Bahn-Kopplung eingeschränkt.

Ein weiterer Beitrag zu diesem Effekt stammt von der ferromagnetischen Kopplung zwischen Fe und Co, wohingegen Mn und Co für dickere Schichten bevorzugt antiferromagnetisch koppeln und die parallele Rotation somit eingeschränkt wird.

Eine Zusammenfassung der Messergebnisse lässt für die Mechanismen in den untersuchten Proben den folgenden Schluss zu:

Liegt Exchange-Bias vor, so dreht bereits ein signifikanter Teil des Antiferromagneten ferromagnetisch und unkompensiert mit dem Ferromagneten mit. Die durch den Feldkühlprozess erzeugten gepinnten Momente müssen in Übereinstimmung mit den bisherigen theoretischen Betrachtungen und Interpretationen für die Verschiebung der Hysterese verantwortlich sein.

Reduziert man nun die Anisotropie des Antiferromagneten entweder durch eine Veränderung der Stöchiometrie oder die Änderung der Cu-Unterlage, so lässt sich die antiferromagnetische Ordnung über einen noch ausgedehnteren Teil der Schicht nicht aufrecht erhalten, es wird eine zusätzliche parallele Rotation mit den Momenten des Ferromagneten initiiert, da nun die Austauschkopplung an den Ferromagneten dominiert.

Ein mögliches Modell für die Entstehung des Exchange-Bias kann über das Einfrieren insbesondere von magnetischen Manganmomenten kreiert werden, da dort die Ankopplung an das Gitter eine stärkere Rolle spielt. Diese üben auf das sie umgebende Gitter eine Austauschkopplung aus, die sowohl zu den benachbarten Eisen- als auch Mn-Spins antiferromagnetisch ist. Durch eine Ausrichtung dieser gepinnten Mn-Momente durch den Feldkühlvorgang entsteht für diese Kopplung eine Vorzugsrichtung, die den Exchange-Bias verursacht. Bei Drehung des Ferromagneten entgegen der Feldkühlrichtung entsteht ein frustrierter Zustand im antiferromagnetischen Gitter, der letzten Endes den Exchange-Bias verursacht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde aus den Spektren aller Exchange-Bias aufweisender Probensysteme die minimal nachweisbare Menge gepinnter unkompensierter Momente unter der Voraussetzung bestimmt, dass sich diese direkt unterhalb der rotierbaren Lage befinden. Diese Überlegung ergibt eine effektive Mindestdicke von etwa einer siebtel Monolage. Es ist allerdings nicht auszuschließen,

dass die gepinnten Momente im kompensierten Zustand innerhalb des antiferromagnetischen Gitters vorliegen und somit mittels XMCD nicht detektierbar wären.

Abschließend konnte also ein umfassendes Bild des elementspezifischen magnetischen Verhaltens in verschiedenen FeMn/Co-Exchange-Bias-Systemen erhalten werden, auch wenn nicht alle offenen Fragen abschließend geklärt werden konnten. Gerade die Frage nach der genauen mikroskopischen Natur der gepinnten unkompensierten Momente bedarf weiterer Untersuchungen, die zurzeit in Arbeit sind.

7.Zusammenfassung und Ausblick

7.1. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Das Thema dieser Arbeit bestand zunächst in der Präparation und Charakterisierung des Exchange-Bias Systems FeMn/Co, insbesondere mittels röntgenspektroskopischer Methoden. Zu diesem Zweck war es erforderlich, die zu untersuchenden Schichten auf einem robusten und dennoch für ein epitaktisches Wachstum geeigneten Substrat aufwachsen zu lassen. HIerbei wurden mittels Molekularstrahlepitaxie zwei sich durch ihre kristalline Orientierung unterscheidende FeMn/Co-Probensysteme auf (100)-orientiertem Magnesiumoxid hergestellt. Zur Erzeugung einer flachen Schichtstruktur mit einer ausgeprägten kristallinen Ordnung war der Einsatz zweier Pufferschichten notwendig, die erste bestehend aus Platin, um eine Anpassung an die Gitterparameter des Substrates zu erhalten und ein ausgeprägtes Inselwachstum der folgenden Schichten zu verhindern, die zweite bestehend aus Cu, um die FeMn-Lage in ihrer antiferromagnetischen Form herstellen zu können.

Das Wachstum der verschiedenen Probensysteme konnte über einen temperaturinduzierten Übergang der kristallinen Orientierung der Pt-Pufferschicht parallel zur Probenoberfläche erhalten werden. Einerseits wurde bei Substrattemperaturen oberhalb von 900 K eine (100)-orientierte Schicht erschaffen, während bei niedrigeren Temperaturen um 670 K eine (111)-Orientierung entstand.

Untersuchungen der Kristallstruktur mittels Elektronendiffraktion (LEED) und Röntgendiffraktion (XRD) ergaben ein geordnetes epitaktisches Wachstum des (100)-orientierten Probensystems (HTPt) mit relativ großen Kristallitstrukturen, während für das (111)-orientierte System (NTPt) eine vierfach entartete Untergitterstruktur mit kleineren Kristalliten entstand, die der Anpassung der aufgedampften Schichten an das Substrat geschuldet ist. Die Dicken der einzelnen Schichten wurden zur Verwendung in Röntgenabsorptionsmessungen optimiert, insbesondere die ferromagnetische Cobaltschicht wurde mit 4 nm recht dünn gewählt. Dies diente einerseits der Erhöhung des Exchange-Bias und führte andererseits zu einer ausreichenden, wenn auch immer noch geringen Intensität des Absorptionssignals von der Grenzfläche. Die Schichtdicken repräsentativer Proben wurden im Anschluss an die Herstellung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert.

Es entstand somit ein wohldefinierter und reproduzierbarer Herstellungsprozess, bei dem verschiedene Parameter wie Schichtdicken, Zusammensetzungen und kristalline Eigenschaften der Proben gezielt verändert werden konnten.

Anschließend an die Herstellung der Proben und die ausführliche strukturelle Charakterisierung wurden magnetometrische Untersuchungen der Probensysteme durchgeführt. Diese bestanden im Allgemeinen in einer Untersuchung der beiden für Exchange-Bias-Systeme maßgeblichen Parameter, also das magnetische Koerzitivfeld sowie die Verschiebung der Hysteresekurve.

Mittels SQUID-Magnetometrie wurde zunächst die Temperaturabhängigkeit dieser beiden Parameter für beide Probensysteme untersucht. Während bei Raumtemperatur bei ähnlichem Exchange-Bias das Koerzitivfeld des HTPt-Systems deutlich größer als das Koerzitivfeld des NTPt-Systems war, stellte sich eine stärkere Temperaturabhängigkeit des NTPt-Probensystems heraus, die der kleineren Kristallitgröße und der somit höheren Aktivierung von Pinnningzentren in den Korngrenzen zugeschrieben werden konnte.

Als nächster Schritt wurde die magnetische Anisotropie der Probensysteme untersucht, dies geschah mittels eines MOKE-Systems. Begonnen wurde hierbei mit der Messung von konventionellen Hysteresekurven für eine vollständige 360°-Umdrehung der Probe um die Oberflächennormalen. Die hierbei erhaltenen winkelabhängigen Werte von Exchange-Bias und Koerzitivfeld wurden extrahiert, ausgewertet und mit bestehenden Literaturergebnissen an ähnlichen Systemen verglichen. Es zeigte sich eine stärkere magnetokristalline Anisotropie des HTPt-Systems verglichen mit dem NTPt-System, die mit der ausgeprägteren kristallinen Ordnung in den magnetischen Schichten korreliert. Neben dem höheren Koerzitivfeld weist das HTPt-System im Vergleich mit dem NTPt-System auch einen deutlichen Einfluss der vierzähligen kubischen Anisotropie auf, die im Gegensatz zu dem sinusförmigen Verlauf in der Winkelabhängigkeit von Exchange-Bias und Koerzitivfeldern des NTPt-Systems steht.

Neben den Messungen der longitudinalen Komponenten, die zur Extraktion von Kurvenverschiebung und Koerzitivfeldern führten, wurden darüber hinaus Messungen der transversalen Komponente der Magnetisierung durchgeführt. Hieraus ergibt sich, dass die Magnetisierung für beide Systeme stets über die durch die Feldkühlrichtung induzierte leichte Richtung der magnetokristallinen Anisotropie rotiert. Die über nahezu den vollständigen Winkelbereich nicht verschwindende Transversalkomponente lässt auf eine rotationsbasierte Richtungsumkehr der magnetischen Momente schließen. Lediglich parallel zur Feldkühlrichtung lässt sich ein domänenwandbasierter Mechanismus mit verschwindender Transversalkomponente erkennen, der interessanterweise für das HTPt-System antiparallel zur Feldkühlrichtung auftritt, für das NTPt-System hingegen parallel dazu.

Für eine ausführlichere Charakterisierung der azimutalen Magnetisierungseigenschaften wurde auf die FORC (First Order Reversal Curves)-Methode zurückgegriffen, bei der anstatt der einhüllenden Hystereseschleife alle Magnetisierungszustände des Systems angefahren und analysiert werden können. Dieses Verfahren erbrachte den Nachweis der asymmetrischen Magnetisierungsumkehr nicht nur parallel und antiparallel zur Feldkühlrichtung sondern auch für identische Projektionen auf die Feldkühlrichtung. Dieses Verhalten lässt unter Berücksichtigung bereits existierender Literaturergebnisse auf eine nicht parallele Anordnung der leichten Richtungen von Ferromagnet und Antiferromagnet schließen.

Neben der Asymmetrie der Magnetisierungsumkehr konnte auch das unterschiedliche Ummagnetisierungsverhalten beider Probensysteme weiter analysiert werden. Während im Falle des HTPt-Systems die Umkehr stark über die durch die Kristallanisotropierichtung vorgegebenen leichten Rich-

tungen abläuft, wie aus der geringen Ausdehnung der irreversiblen FORC-Verteilung und den scharfen Peaks der transversalen Hysteresen zu erkennen ist, liegt im Falle des weniger anisotropen NTPt-Systems für den Großteil des Winkelbereichs eine kontinuierliche Rotation der Magnetisierung vor. Die Auftrennung der irreversiblen, also domänenwandbasierten und reversiblen, also rotationsbasierten Magnetisierungsbeiträge mittels FORC erbrachte für das HTPt-System irreversible Anteile über den gesamten Winkelbereich, während für das NTPt-System über nahezu den gesamten Winkelbereich außer der Ausrichtung parallel zur Feldkühlrichtung reversible und somit rotationsbasierte Mechanismen identifiziert werden konnten.

Zuletzt wurden die Probensysteme Absorptionsmessungen unter Verwendung zirkular polarisierter Strahlung im weichen Röntgenbereich unterzogen, um die elementspezifischen Beiträge der unkompensierten magnetischen Momente im Antiferromagneten zu untersuchen. Dies geschieht zunächst unter Ausnutzung des Röntgenzirkulardichroismus (XMCD).

Einerseits wurde hierbei wiederum ein Vergleich beider Probensysteme erstellt, andererseits auch Veränderungen der magnetischen Eigenschaften durch gezielte Manipulationen der antiferromagnetischen Struktur untersucht. Diese bestanden in Veränderungen der Dicke der Cu-Pufferschicht sowie in der Änderungen der Zusammensetzung des Antiferromagneten.

Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen wurden mit Hilfe der Summenregeln analysiert, um die Beiträge von magnetischem Spin- und Bahnmoment zu separieren und quantitativ zu untersuchen.

Hierbei konnten folgende Systematiken festgestellt werden.

- Sowohl Eisen als auch Mangan zeigen ein XMCD-Differenzsignal von unkompensierten rotierbaren magnetischen Momenten. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu anderen Veröffentlichungen, in denen nur eine geringe Magnetisierung des Mn festgestellt werden konnte.
- Die unkompensierte Magnetisierung findet sich nahe der Grenzfläche, in den tiefensensiveren TFY-Messungen konnten keine unkompensierten Momente nachgewiesen werden.
- Die starke Kopplung aller beteiligten Elemente wurde durch die Messung elementspezifischer Hysteresen festgestellt, die an den Eisen-, Mangan- und Cobaltkanten eine identische Form zeigen.
- Verglichen mit den für Volumenproben reiner Elemente erhaltenen Ergebnissen wurde eine generelle Zunahme des Bahndrehmomentes an beiden Kanten festgestellt, unabhängig davon ob die Probe Exchange-Bias aufweist oder nicht.
- Die gesamte Menge unkompensierter Momente zeigt keine besondere Abhängigkeit von der Art des Probensystems. Im HTPt-System ist die Menge rotierbarer Mn-Momente höher als die der Fe-Momente, im NTPt-System ist das Gegenteil der Fall.

- Die Menge an unkompensierten rotierbaren Spinmomenten nimmt bei Reduktion der magnetokristallinen Anisotropie des Antiferromagneten zu, dies ist besonders an der Eisenkante der Fall, auch wenn der Effekt ebenfalls an der Mangankante feststellbar ist. Diese „Schwächung“ wurde im Experiment entweder durch eine dünnere Cu-Schicht oder eine Veränderung der Komposition des Antiferromagneten hervorgerufen und erbringt jeweils hinsichtlich der rotierbaren Momente den gleichen Effekt.
- Durch eine auf der Intensität des Absorptionssignals basierende Abschätzung wurde die effektive Dicke der rotierbaren Schicht ermittelt, sie beträgt je nach Probensystem bis zu drei Monolagen für vorliegenden Exchange-Bias. In Abwesenheit des Exchange-Bias erhöht sich die effektive Dicke der rotierbaren Schicht auf bis zu sechs Monolagen.

Um weitere Zusammenhänge der magnetischen Eigenschaften mit der kristallinen Probenstruktur untersuchen zu können, wurden zuletzt aus den gemessenen Spektren das sogenannte „Branching Ratio“ ermittelt, das Rückschlüsse auf den Erwartungswert der Spin-Bahn-Kopplung in den untersuchten Probensystemen zulässt.

Hierbei ergibt sich für Mangan generell ein höherer Wert der Spin-Bahn-Kopplung verglichen mit den Messungen an der Eisenkante. Das HTPt-Probensystem zeigt zudem eine auffällig niedrigere Spin-Bahn-Wechselwirkung als die anderen Systeme, was durch das Quenching des Bahnmomentes aufgrund der kubischen Struktur dieser Proben erklärt werden kann. Es ist keine systematische Korrelation der Spin-Bahn-Kopplung zur Stärke des Exchange-Bias zu erkennen. Die Änderung der magnetokristallinen Anisotropie des Antiferromagneten beeinflusst somit nur die Menge rotierbarer Momente und nicht die direkte Ankopplung der Spins an die Bahnmomente und damit an das Gitter.

Die Summe der beobachteten Effekte legt zur Erklärung der nahe der Grenzfläche im Antiferromagneten stattfindenden Abläufe ein Wechselspiel der globalen magnetokristallinen Anisotropie der Probensysteme mit einer lokal erhöhten Anisotropie an Stellen mit gestörter Kristallsymmetrie wie Fehlstellen oder Korngrenzen nahe. Letztere führt zum Ausbildung von gepinnten magnetischen Momenten, die durch den Feldkühlprozess eine unidirektionale Ausrichtung erhalten und den Exchange-Bias verursachen. Die Ankopplung an die magnetische Umgebung der gepinnten Momente mittels der Austauschkopplung führt zu einer globalen Verschiebung der Hysteresekurve, die umso größer ist, je mehr gepinnte Momente existieren und je stärker die Ordnung des Antiferromagneten ist, da diese zu einer stärkeren Auswirkung der Veränderung der relativen Orientierung der magnetischen Momente des Gitters zu den gepinnten Momenten in Form eines frustrierten magnetischen Zustandes beiträgt. Aufgrund der bevorzugten antiferromagnetischen Kopplung der Manganmomente an ihre magnetische Umgebung liegt der Schluss nahe, dass bei einer Rotation der Umgebung durch den Ferromagneten insbesondere an diesen Stellen frustrierte Zustände auftreten, die letzten Endes maßgeblich für den Exchange-Bias sind. Da Eisen bevorzugt ferromagnetisch an Cobalt koppelt sind solche frustrierten Zustände dort auch vorstellbar, aber mutmaßlich schwächer ausgeprägt.

Eine noch genauere Untersuchung der zum Exchange-Bias führenden Mechanismen wurde durch die Tatsache eingeschränkt, dass die auf gepinnte Momente sensitiven Messungen kein erkennbares Differenzsignal erbrachten. Eine Abschätzung ergab, dass deren Menge in den untersuchten Proben trotz der optimierten Materialstruktur unterhalb der experimentellen Auflösungsgrenze liegen kann, außerdem ist auch ein kompensiertes Auftreten der gepinnten Momente denkbar, das in einer antiferromagnetischen Umgebung ebenfalls zu einer unidirektionalen Anisotropie führen kann.

7.2. Ausblick

Nach Durchführung der oben beschriebenen Experimente von der Probenherstellung über deren strukturelle und magnetische Charakterisierung bis hin zu Röntgenabsorptionsexperimenten zur Aufklärung der den Exchange-Bias beeinflussenden Prozesse auf atomarer Ebene konnte in dieser Arbeit ein umfassender Überblick über das untersuchte Probensystem erhalten werden.
Nichtsdestotrotz gibt es noch weitere Fragen, deren Beantwortung von Interesse wäre. Darunter fällt insbesondere die weitere Untersuchung unkompensierter magnetischer Momente bei tieferen Temperaturen. Durch die somit vergrößerte magnetische Anisotropie würde womöglich ein erhöhter Anteil gepinnter unkompensierter Momente entstehen, der sich durch spektroskopische Methoden detektieren und untersuchen ließe. Dies ist im Augenblick Gegenstand der Arbeit von Patrick Audehm. Zum anderen bietet das Experimentiersystem ERNSt die Möglichkeit zur Durchführung von Reflektivitätsmessungen, mit deren Hilfe sich ein magnetisches Tiefenprofil erhalten ließe. Die dazugehörige Auswertesoftware ReMagX bietet Möglichkeiten zur Analyse nicht nur einzelner Spektren, auch das Anfitten einer ganzen Schar energieabhängiger Reflektometriemessungen ist möglich und erlaubt noch zuverlässigere Auswertungen dieser Methode. Diese sehr komplexe Auswertung soll ebenfalls in zukünftigen Arbeiten behandelt werden.

8.Literaturverzeichnis

[1] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, Physical Review 102 (1956) 1413.
[2] J. Nogues and I. K. Schuller, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 192 (1999) 203.
[3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Physical Review B 39 (1989) 4828.
[4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Physical Review Letters 61 (1988) 2472.
[5] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri, Physical Review B 43 (1991) 1297.
[6] Y. H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, M. Gajek, S. J. Han, Q. He, N. Balke, C. H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P. L. Yang, A. Fraile-Rodriguez, A. Scholl, S. X. Wang, and R. Ramesh, Nature Materials 7 (2008) 478.
[7] S. M. Wu, S. A. Cybart, P. Yu, M. D. Rossell, J. X. Zhang, R. Ramesh, and R. C. Dynes, Nature Materials 9 (2010) 756.
[8] B. G. Park, J. Wunderlich, X. Marti, V. Holy, Y. Kurosaki, M. Yamada, H. Yamamoto, A. Nishide, J. Hayakawa, H. Takahashi, A. B. Shick, and T. Jungwirth, Nature Materials 10 (2011) 347.
[9] P. Kappenberger, S. Martin, Y. Pellmont, H. Hug, J. Kortright, O. Hellwig, and E. E. Fullerton, Physical Review Letters 91 (2003) 267202.
[10] M. Ohring, The Material Science of Thin Films, 1992.
[11] T. Young, Philosophical Transactions of the Royal Society of London 95 (1805) 65.
[12] E. Bauer, Zeitschrift für Kristallographie 110 (1958) 23.
[13] D. Walton, T. N. Rhodin, and R. W. Rollins, The Journal of Chemical Physics 38 (1963) 2698.
[14] M. H. Yang and C. P. Flynn, Physical Review Letters 62 (1989) 2476.
[15] H. T. G. Hentzell, C. R. M. Grovenor, and D. A. Smith, Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films 2 (1984) 218.
[16] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, Journal of Crystal Growth 27 (1974) 118.
[17] R. People and J. C. Bean, Applied Physics Letters 47 (1985) 322.
[18] R. People, Applied Physics Letters 49 (1986) 229.
[19] J. R. Arthur, Surface Science 500 (2002) 189.
[20] C. Duriez, C. Chapon, C. Henry, and J. Rickard, Surface Science 230 (1990) 123.
[21] A. F. Dégardin, F. Houzé, and A. J. Kreisler, Applied Superconductivity, IEEE Transactions on 13 (2003) 2721.
[22] S. S. Perry and P. B. Merrill, Surface Science 383 (1997) 268.
[23] M. Mahgerefteh, D. R. Jung, and D. R. Frankl, Physical Review B 39 (1989) 3900.
[24] Y. Ito and J. Shirafuji, Technology reports of the Osaka University 47 (1997) 49.
[25] B. Bölger and P. K. Larsen, Review of Scientific Instruments 57 (1986) 1363.
[26] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson, and N. Norton, Applied Physics A 31 (1983) 1.
[27] A. R. Moon and J. M. Cowley, Journal of Vacuum Science & Technology 9 (1972) 649.
[28] B. Lewis, F. Grunthaner, A. Madhukar, T. Lee, and R. Fernandez, Journal of Vacuum Science & Technology B 3 (1985) 1317.
[29] J. W. He and P. J. Moller, Surface Science 178 (1986) 934.
[30] G. Held, Bunsen-Magazin 12 (2010) 124.
[31] J. F. Watts and J. Wolstenholme, An introduction to surface analysis by XPS and AES, 2003.
[32] J. F. Moulder, J. Chastain, and R. C. King, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, Perkin-Elmer Eden Prairie, MN, 1992.
[33] D. A. Shirley, Physical Review B 5 (1972) 4709.
[34] S. Blundell, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics (2001)
[35] J. Stöhr and H. C. Siegmann, Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics, 2005.
[36] E. C. Stoner, Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences 165 (1938) 0372.

[37] P. Bruno, Physical Review B 39 (1989) 865.
[38] G. van der Laan, Journal of Physics-Condensed Matter 10 (1998) 3239.
[39] B. D. Cullity and C. D. Graham, Introduction to Magnetic Materials.
[40] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences 240 (1948) 599.
[41] S. Brück, Universität Stuttgart, (2009).
[42] F. Radu and H. Zabel, in Magnetic Heterostructures, Vol. 227 (H. Zabel and S. D. Bader, eds.), 2008, p. 97.
[43] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, Physical Review 105 (1957) 904.
[44] J. Camarero, J. Sort, A. Hoffmann, J. M. Garcia-Martin, B. Dieny, R. Miranda, and J. Nogues, Physical Review Letters 95 (2005)
[45] L. Néel, in Annales de Physique, Vol. 2, EDP SCIENCES 7, 1967, p. 61.
[46] M. Noske, Universität Stuttgart, (2015).
[47] A. P. Malozemoff, Physical Review B 35 (1987) 3679.
[48] S. Brück, G. Schütz, E. Goering, X. S. Ji, and K. M. Krishnan, Physical Review Letters 101 (2008)
[49] F. Offi, W. Kuch, L. I. Chelaru, K. Fukumoto, M. Kotsugi, and J. Kirschner, Physical Review B 67 (2003)
[50] F. Radu, A. Westphalen, K. Theis-Brohl, and H. Zabel, Journal of Physics-Condensed Matter 18 (2006) L29.
[51] U. Nowak, K. D. Usadel, J. Keller, P. Miltenyi, B. Beschoten, and G. Guntherodt, Physical Review B 66 (2002)
[52] M. Ali, C. H. Marrows, and B. J. Hickey, Physical Review B 67 (2003)
[53] J. Keller, P. Miltenyi, B. Beschoten, G. Guntherodt, U. Nowak, and K. D. Usadel, Physical Review B 66 (2002)
[54] D. Mauri, H. C. Siegmann, P. S. Bagus, and E. Kay, Journal of Applied Physics 62 (1987) 3047.
[55] F. Nolting, A. Scholl, J. Stöhr, J. W. Seo, J. Fompeyrine, H. Siegwart, J.-P. Locquet, S. Anders, J. Lüning, and E. Fullerton, Nature 405 (2000) 767.
[56] J. Stöhr, H. Padmore, S. Anders, T. Stammler, and M. Scheinfein, Surface Review and Letters 5 (1998) 1297.
[57] J. S. Kouvel and C. D. Graham Jr, Journal of Physics and Chemistry of Solids 11 (1959) 220.
[58] J. S. Kouvel, Journal of Physics and Chemistry of Solids 24 (1963) 795.
[59] A. B. Djurišić, R. K. Zheng, H. Liu, X. X. Zhang, and V. A. L. Roy, Applied Physics Letters 85 (2004) 2589.
[60] M. Ali, P. Adie, C. H. Marrows, D. Greig, B. J. Hickey, and R. L. Stamps, Nature Materials 6 (2007) 70.
[61] F. Radu, M. Etzkorn, R. Siebrecht, T. Schmitte, K. Westerholt, and H. Zabel, Physical Review B 67 (2003) 134409.
[62] G. Scholten, K. D. Usadel, and U. Nowak, Physical Review B 71 (2005) 064413.
[63] D. Lederman, C. A. Ramos, V. Jaccarino, and J. L. Cardy, Physical Review B 48 (1993) 8365.
[64] M. Tsunoda, Y. Tsuchiya, M. Konoto, and M. Takahashi, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 171 (1997) 29.
[65] K. Zhang, T. Zhao, and H. Fujiwara, Journal of Applied Physics 91 (2002) 6902.
[66] T. Gredig, I. Krivorotov, P. Eames, and E. D. Dahlberg, Applied Physics Letters 81 (2002) 1270.
[67] J. McCord, R. Schäfer, R. Mattheis, and K.-U. Barholz, Journal of Applied Physics 93 (2003) 5491.
[68] K. Temst, E. Popova, H. Loosvelt, M. Van Bael, S. Brems, Y. Bruynseraede, C. Van Haesendonck, H. Fritzsche, M. Gierlings, and L. Leunissen, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 304 (2006) 14.
[69] C. Binek, Physical Review B 70 (2004) 014421.
[70] T. Mewes, M. Rickart, A. Mougin, S. O. Demokritov, J. Fassbender, B. Hillebrands, and M. Scheib, Surface Science 481 (2001) 87.
[71] T. Mewes, H. Nembach, M. Rickart, and B. Hillebrands, Journal of Applied Physics 95 (2004) 5324.

[72] T. Mewes, H. Nembach, M. Rickart, S. O. Demokritov, J. Fassbender, and B. Hillebrands, Physical Review B 65 (2002)
[73] T. Mewes, H. Nembach, J. Fassbender, B. Hillebrands, J.-V. Kim, and R. L. Stamps, Physical Review B 67 (2003) 104422.
[74] T. Mewes, B. Hillebrands, and R. L. Stamps, Physical Review B 68 (2003)
[75] E. Jimenez, J. Camarero, J. Sort, J. Nogues, A. Hoffmann, F. J. Teran, P. Perna, J. M. Garcia-Martin, B. Dieny, and R. Miranda, Applied Physics Letters 95 (2009)
[76] E. Jimenez, J. Camarero, J. Sort, J. Nogues, N. Mikuszeit, J. M. Garcia-Martin, A. Hoffmann, B. Dieny, and R. Miranda, Physical Review B 80 (2009)
[77] S. Range, Gravity Probe B: Exploring Einstein's Universe with Gyroscopes, 2015.
[78] 2015.
[79] J. Graefe, M. Schmidt, P. Audehm, G. Schuetz, and E. Goering, Review of Scientific Instruments 85 (2014)
[80] R. Schäfer, Handbook of magnetism and advanced magnetic materials (2007)
[81] C. R. Pike, A. P. Roberts, and K. L. Verosub, Journal of Applied Physics 85 (1999) 6660.
[82] C. R. Pike, A. P. Roberts, M. J. Dekkers, and K. L. Verosub, Physics of the Earth and Planetary Interiors 126 (2001) 11.
[83] C.-I. Dobrotă and A. Stancu, Physica B: Condensed Matter 457 (2015) 280.
[84] F. Beron, L. Clime, M. Ciureanu, D. Menard, R. W. Cochrane, and A. Yelon, Journal of Applied Physics 101 (2007)
[85] M. Kumari, M. Widdrat, E. Tompa, R. Uebe, D. Schuler, P. Mihaly, D. Faivre, and A. M. Hirt, Journal of Applied Physics 116 (2014)
[86] J. E. Davies, O. Hellwig, E. E. Fullerton, J. S. Jiang, S. D. Bader, G. T. Zimanyi, and K. Liu, Applied Physics Letters 86 (2005)
[87] F. Preisach, Zeitschrift für Physik 94 (1935) 277.
[88] C.-I. Dobrota and A. Stancu, Journal of Applied Physics 113 (2013)
[89] I. D. Mayergoyz, Ieee Transactions on Magnetics 22 (1986) 603.
[90] C. Pike, Physical Review B 68 (2003) 104424.
[91] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik, Physical Review Letters 58 (1987) 737.
[92] M. O. Krause and J. Oliver, Journal of Physical and Chemical Reference Data 8 (1979) 329.
[93] J. Stohr, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 75 (1995) 253.
[94] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. D. Wang, Physical Review Letters 70 (1993) 694.
[95] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. Van der Laan, Physical Review Letters 68 (1992) 1943.
[96] R. Q. Wu, D. S. Wang, and A. J. Freeman, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 132 (1994) 103.
[97] G. Schütz, E. Goering, and H. Stoll, Wiley, New York, 2007.
[98] G. van der Laan, Physical Review B 55 (1997) 8086.
[99] J. Dresselhaus, D. Spanke, F. U. Hillebrecht, E. Kisker, G. van der Laan, J. B. Goedkoop, and N. B. Brookes, Physical Review B 56 (1997) 5461.
[100] https://www.helmholtz-berlin.de/quellen/bessy/instruments-photons/index_de.html, Oktober 2015.
[101] http://elements.geoscienceworld.org/cgi/contentnw/full/2/1/9/fig4, Oktober 2015.
[102] M. Weigand, Universität Stuttgart, (2014).
[103] https://www.helmholtz-berlin.de/quellen/bessy/elektronenspeicherring/wie-funktioniert-bessy_en.html, Oktober 2015.
[104] S. Brück, S. Bauknecht, B. Ludescher, E. Goering, and G. Schütz, Review of Scientific Instruments 79 (2008)
[105] R. Nakajima, J. Stohr, and Y. U. Idzerda, Physical Review B 59 (1999) 6421.
[106] K. Fauth, Applied Physics Letters 85 (2004) 3271.
[107] L.-C. Duda, J. Stöhr, D. Mancini, A. Nilsson, N. Wassdahl, J. Nordgren, and M. Samant, Physical Review B 50 (1994) 16758.
[108] E. Goering, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, (2003).

[109] M. Schmidt, J. Gräfe, P. Audehm, F. Phillipp, G. Schütz, and E. Goering, physica status solidi (a) (2015)
[110] F. Offi, W. Kuch, and J. Kirschner, Physical Review B 66 (2002)
[111] M. A. Russak, S. M. Rossnagel, S. L. Cohen, T. R. McGuire, G. J. Scilla, C. V. Jahnes, J. M. Baker, J. J. Cuomo, and C. Hwang, Journal of the Electrochemical Society 136 (1989) 1793.
[112] V. Musolino, A. Dal Corso, and A. Selloni, Physical Review Letters 83 (1999) 2761.
[113] G. Eilers and K. Mukasa, Japanese Journal of Applied Physics 39 (2000) 3780.
[114] N. Lopez, F. Illas, N. Rösch, and G. Pacchioni, The Journal of Chemical Physics 110 (1999) 4873.
[115] B. M. Lairson, M. R. Visokay, R. Sinclair, S. Hagstrom, and B. M. Clemens, Applied Physics Letters 61 (1992) 1390.
[116] Y. Umebayashi and Y. Ishikawa, Journal of the Physical Society of Japan 21 (1966) 1281.
[117] Y. Endoh and Y. Ishikawa, Journal of the Physical Society of Japan 30 (1971) 1614.
[118] M. Ekholm and I. A. Abrikosov, Physical Review B 84 (2011)
[119] R. Jungblut, R. Coehoorn, M. T. Johnson, C. Sauer, P. J. Vanderzaag, A. R. Ball, T. Rijks, J. Destegge, and A. Reinders, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 148 (1995) 300.
[120] T. C. Schulthess, W. H. Butler, G. M. Stocks, S. Maat, and G. J. Mankey, Journal of Applied Physics 85 (1999) 4842.
[121] L. Gan, R. D. Gomez, C. J. Powell, R. D. McMichael, P. J. Chen, and W. F. Egelhoff, Journal of Applied Physics 93 (2003) 8731.
[122] A. Köhl, Universität Würzburg, (2007).
[123] https://de.wikipedia.org/wiki/Transmissionselektronenmikroskop, Oktober 2015.
[124] J. Wang, W. N. Wang, X. Chen, H. W. Zhao, J. G. Zhao, and W. S. Zhan, Applied Physics Letters 77 (2000) 2731.
[125] J. Wang, W. N. Wang, X. Chen, H. W. Zhao, J. G. Zhao, and W. S. Zhan, Journal of Applied Physics 89 (2001) 3897.
[126] W. J. Antel, F. Perjeru, and G. R. Harp, Physical Review Letters 83 (1999) 1439.
[127] R. Abrudan, J. Miguel, M. Bernien, C. Tieg, M. Piantek, J. Kirschner, and W. Kuch, Physical Review B 77 (2008) 014411.
[128] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, Physical Review Letters 75 (1995) 152.
[129] D. Schmitz, E. Schierle, N. Darowski, H. Maletta, E. Weschke, and M. Gruyters, Physical Review B 81 (2010) 224422.
[130] K. Amemiya, M. Sakamaki, M. Mizusawa, and M. Takeda, Physical Review B 89 (2014) 054404.
[131] F. Matthes, A. Rzhevskii, L.-N. Tong, L. Malkinski, Z. Celinski, and C. M. Schneider, Journal of Applied Physics 93 (2003) 6504.
[132] W. L. O'Brien and B. P. Tonner, Physical Review B 58 (1998) 3191.
[133] W. L. Obrien and B. P. Tonner, Physical Review B 50 (1994) 2963.
[134] A. Menshikov, G. Takzei, Y. A. Dorofeev, V. Kazantsev, A. Kostyshin, and I. Sych, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 89 (1985) 1269.
[135] W. Kuch, F. Offi, L. I. Chelaru, M. Kotsugi, K. Fukumoto, and J. Kirschner, Physical Review B 65 (2002)
[136] K. Nakamura, T. Ito, A. J. Freeman, L. Zhong, and J. Fernandez-de-Castro, Physical Review B 67 (2003) 014405.
[137] S. Fujii, S. Ishida, and S. Asano, Journal of the Physical Society of Japan 60 (1991) 4300.
[138] R. Wu and A. J. Freeman, Physical Review Letters 73 (1994) 1994.
[139] K. Miyamoto, K. Iori, A. Kimura, T. Xie, M. Taniguchi, S. Qiao, and K. Tsuchiya, Solid State Communications 128 (2003) 163.
[140] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, Physical Review B 66 (2002) 174429.
[141] S. Andrieu, M. Finazzi, F. Yubero, H. M. Fischer, A. Ph, F. Chevrier, L. Hennet, K. Hricovini, G. Krill, and M. Piecuch, EPL (Europhysics Letters) 38 (1997) 459.

[142] F. M. F. Degroot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, Physical Review B 42 (1990) 5459.
[143] G. Vanderlaan and B. T. Thole, Physical Review B 43 (1991) 13401.
[144] W. L. O'Brien, B. P. Tonner, G. R. Harp, and S. S. P. Parkin, Journal of Applied Physics 76 (1994) 6462.
[145] E. Goering, Philosophical Magazine 85 (2005) 2895.
[146] D. Spišák and J. Hafner, Physical Review B 61 (2000) 11569.
[147] M. Ali, C. H. Marrows, M. Al-Jawad, B. J. Hickey, A. Misra, U. Nowak, and K.-D. Usadel, Physical Review B 68 (2003) 214420.
[148] A. Scholl, F. Nolting, J. W. Seo, H. Ohldag, J. Stohr, S. Raoux, J. P. Locquet, and J. Fompeyrine, Applied Physics Letters 85 (2004) 4085.
[149] B. T. Thole and G. Van der Laan, Physical Review B 38 (1988) 3158.
[150] S. S. Dhesi, H. A. Durr, G. van der Laan, E. Dudzik, and N. B. Brookes, Physical Review B 60 (1999) 12852.
[151] G. van der Laan and B. T. Thole, Physical Review Letters 60 (1988) 1977.

9.Danksagung

Im Verlauf meiner Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme habe ich die Unterstützung von vielen Personen erhalten, denen ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte, da ohne ihre Mithilfe und ihre wissenschaftliche wie moralische Unterstützung meine Promotion nicht möglich gewesen wäre!

Bei Frau Prof. Dr. Gisela Schütz bedanke ich mich für die Aufnahme in ihrer Abteilung und die Möglichkeit, dort meine Promotion durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. Clemens Bechinger danke ich herzlich für die Übernahme des Mitberichtes.

Ebenso herzlich möchte ich Herrn Prof. Dr. Günter Wunner für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danken.

Meinem Betreuer PD Dr. Eberhard Goering danke ich für die ausgezeichnete Betreuung während meiner Arbeit, insbesondere während der letzten Wochen sowie die Hilfe bei vielen physikalischen Fragestellungen

Ganz besonders möchte ich Monika Kotz für die Unterstützung in allerlei organisatorischen und bürokratischen Dingen danken, was die wissenschaftliche Arbeit sehr erleichtert hat.

Meinen Kollegen der AG Goering, nämlich Thomas Tietze, Daniela Nolle, Patrick Audehm, Kwanghyo Son, Sapana Tripathi, Joachim Gräfe, Yu-Chun Chen, Shreyas Muralidhar, Robert Sittig und Jonathan Bauch danke ich für die angenehme Atmosphäre in der Arbeitsgruppe, für die Unterstützung während meiner Arbeit am MPI und bei zahlreichen Strahlzeiten, also einfach für eine gute Zeit.

Des Weiteren danke ich Bernd Ludescher für die oft benötigte Hilfe für die Schraubereien an der MBE und die Hilfe bei der Probenherstellung, Therese Dragon für die Hilfe bei der Probenherstellung sowie Marion Kelsch und Kersten Hain vom StEM für die Durchführung der TEM-Messungen.

Birgitt Zada und Willy Mahler von der Beamline UE56 am BESSY möchte ich für die Unterstützung während der Strahlzeiten danken.

Claudia Stahl, Steffen Ruoss, Michael Haag und Matthias Noske danke ich für weitere hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen während des Entstehens dieser Arbeit.

Ebenso danke ich den verschiedenen Servicegruppen am MPI für ihre Unterstützung während meiner Promotion.

Außerdem möchte ich allen anderen Kollegen in der Abteilung Schütz ein ebenso großes Dankeschön für die sehr angenehme Atmosphäre, „außerdienstliche Unternehmungen“ und die zahlreichen leckeren Kuchen in der Kaffeerunde aussprechen. Ich habe mich stets sehr wohlgefühlt!

Last, but not least bedanke ich mich bei meiner Familie für die Geduld und die moralische Unterstützung in den letzten Jahren, die mir sehr viel bedeutet hat.