

1. Summary

The symmetry breaking of a magnetic system can lead to various new properties like spin-glass formation, enhanced orbital moments, enhanced anisotropy, frustrated moments, or “Exchange Bias”.

The well-known „Exchange Bias“ (EB) effect was first discovered by W. H. Meiklejohn und C. P. Bean and published 1957. This exchange anisotropy found widespread application in modern solid state hard drives, but it is still not fully understood. The interface between a ferro- and an antiferromagnet shows uncompensated magnetic moments when cooled down in an external magnetic field below the Néel-temperature of the antiferromagnet. The question of the ordering for the magnetic moments at the interface is not completely solved yet. After field-cooling the sample exhibits a shift in the magnetic hysteresis loop in the opposite direction of the magnetic field applied during the field-cooling procedure.

As many groups already reported the EB forms uncompensated magnetic moments at the interface. These uncompensated moments need to be separated in two distinguishable species. One is rotating with the external magnetic field and the other is not. The latter are called pinned moments.

1.1. Experiments

To investigate such an EB thin film sample of iron-manganese/cobalt one has to address two major problems. Not only is there an interface between two layers that is buried below a cover layer of material. There is also the problem of identification and separation of usually small average spin and orbital moments for the rotatable and pinned configuration, additionally they have to be separated from the large ferromagnetic background. With this problem at hand the only solution is the so called XMCD (X-ray magnetic circular dichroism) effect. This effect was first experimentally reported by G. Schütz et al. in 1987. It uses the different absorption of circular polarized light depending on the strength and orientation of the magnetic moments in the absorbing material. Because it is based on an element specific excitation, the well-established sum rules can easily separate spin

and orbital moments for each element respectively. In this work a new approach for the separation of pinned and rotatable moments is developed. To achieve this separation it is necessary to measure XMCD for two orientations while also having the possibility of flipping the magnetic field and the circular polarization. Because of the need for very precise angle positioning, the experiments were carried out at a reflectometer end-station called ERNSt (Stuttgart Novel Reflectometer Experiment) at the undulator beamline UE56/2 PGM-1 at the synchrotron Bessy II in Berlin. Additional measurements like SQUID, AFM and MOKE experiments were performed to compare the findings with macroscopic results and the literature.

1.2. Analysis

To analyze the XMCD data careful normalization of the raw data is necessary in order to remove the non-resonant background. This is done by so called fit-normalization. Therefore a non-magnetic XAS (X-ray absorption spectroscopy) is normalized. With this curve all the other magnetic XAS measurements are fitted on this curve by reducing the difference between these two, without considering the magnetic part of the signal. The resulting XAS are comparable and a valid basis for the calculation of XMCD curves.

Because three main parameters are set at one temperature, namely the polarization, the magnetic field, and the orientation with two settings respectively, there are eight XAS possible. The eight XAS measurements lead to 28 unique XMCD signals. Each of these 28 XMCD signals is representing a combination of pinned and rotatable moments, or a pure signal of pinned or rotatable moments. To have a better overview of all of these XMCD they are shown in a so called “Kreuztabelle”, where the XMCD curves are arranged based on their XAS spectra.

Finally, for each of these individual XMCD signals the spin and orbital moments per atom are calculated via the sum rules.

1.3. XMCD Results

The above mentioned “Kreuztabelle” calculation is applied for every temperature and every element separately. A new, and rather unexpected result is the completely different shape for the pinned moment spectra compared to the rotatable ones. The rotatable moment spectra show a typical 3d XMCD spin dominated (negative at L_3 and positive at L_2) spectral shape, which is valid for most solid state materials, because of the quenching of orbital moments. The pinned moment spectra exhibit nearly pure orbital moment spectral shape. This is not reported in the literature so far. To check these spectacular results, a close look at the “Kreuztabelle” is needed to exclude any artifact resulting from normalization and/or experimental errors. Because of the intended arrangement of the “Kreuztabelle” an artifact would contribute with different signs for different XMCD curves. Only real XMCD related signals can contribute with the same sign for each type of XMCD (pinned or rotatable).

This new way of detection and separation of pinned orbital moments from spin dominated rotatable moments is applied to all three important elements in the sample: iron, manganese and cobalt. Additional experiments are conducted at various temperatures.

The rotatable moments for all three elements show no significant variation in temperatures from 300K to 89K. In the following list the temperature averaged rotatable magnetic moments for each element are given (all given in μ_B per atom):

- Fe: $\langle s \rangle = 0,35$ $\langle l \rangle = 0,11$ $\langle l \rangle / \langle s \rangle = 0,31$
- Mn: $\langle s \rangle = 0,16$ $\langle l \rangle = 0,07$ $\langle l \rangle / \langle s \rangle = 0,44$
- Co: $\langle s \rangle = 1,5$ $\langle l \rangle = 0,19$ $\langle l \rangle / \langle s \rangle = 0,13$

However, the pure orbital moments in the pinned configuration are found to be enhanced for iron at lower temperature. For manganese also a dependence on temperature but with changing sign is found. These new experimental findings need to be put together in one model. Here only the results for the orbital fraction are

shown in the list, because the spin contribution can be neglected (all given in $\langle l \rangle \mu_B$ per atom):

- Fe: 89K: $-0,17$ 135K: $-0,15$ 300K: $-0,03$
- Mn: 89K: $0,4$ 135K: $0,2$ 200K: $0,08$ 300K: $-0,17$

1.4. Model

A model for the interface magnetic moment distributions has multiple conditions to fulfill. To represent the enhancement for iron at different temperatures and the change of sign and enhancement for manganese at different temperatures. Also the condition that iron and manganese have no uncompensated moments in the bulk of the antiferromagnet has to be fulfilled. This was shown by XMCD measurements with opposite layer order.

All this can be achieved in an interface model where both of the antiferromagnetic elements are coupled parallel via exchange coupling to the ferromagnetic cobalt. Below the interface there is a simple decay of uncompensated moments to finally result in a compensated antiferromagnet. With the tendency of antiparallel manganese coupling to the iron the lower layers are antiparallel to the cobalt, because of the negative value of the exchange coupling. This manganese antiparallel coupling also decays in the compensated antiferromagnet ordering for lower layers.

The achieved model represents nicely the experimental values. With this model of a loaded spring like behavior of the spin (rotatable) and orbital (pinned) moments a new spin-orbit-coupling based anisotropy energy is proposed.

1.5. Summary and Outlook

In this work the first spectroscopic measurement of nearly pure pinned orbital moments is presented for a 3d metallic EB system. These orbital moments stay fixed in one direction, even if the external field and the spin moments are rotating. A behavior of non collinear rotation between spin and orbital moments has been predicted in systems with high symmetry breaking. However, this has never reported experimentally or theoretically before.

The unexpected pinned orbital moments at the interface have to be included in theoretical models of EB. Most of the models are dealing with the spin moments while neglecting the orbital moments, because of quenching in the solid state due to symmetry reasons. This symmetry breaking is also the reason why the pinned orbital moments are uncompensated and therefore measurable. In other systems, like the hard ferromagnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ system, it is also possible to have contributions of this new anisotropy energy. But there the pinned orbital moments are compensated and therefore not detectable by XMCD. The presented pinned orbital moments can contribute to the understanding and modelling of coupled magnetic systems

2. Einleitung

Eine Brechung der Symmetrie durch Reduzierung der Dimension an einer Grenzfläche kann zu neuen magnetischen Eigenschaften, sowohl lokal als auch makroskopisch, führen. Spin-Glass Systeme, frustrierte Momente, erhöhte Bahnmomente, erhöhte Anisotropie und Exchange Bias sind nur einige Beispiele. Die Besonderheit einer Kopplung zwischen ferro- und antiferromagnetischen Systemen wurde bereits 1953 von W. H. Meiklejohn und C. P. Bean entdeckt und wird „Exchange Bias“ (englisch für: Austausch Ausrichtung) genannt. Makroskopisch ergeben sich eine Verschiebung der Hysteresekurve und eine Erhöhung der Koerzitivfeldstärke. An der Grenzschicht zwischen Ferro- und Antiferromagneten sind zwei unterschiedliche magnetische Ordnungen in direktem Kontakt und diese Brechung der Symmetrie sorgt für die zusätzlichen Effekte an der Grenzschicht. Dabei wird in einigen theoretischen Modellen von unkompensierten magnetischen Momenten an der Grenzfläche ausgegangen, die sich nicht durch das äußere Magnetfeld drehen lassen. Diese Momente werden im Folgenden gepinnt genannt. Die genaue Untersuchung und das Verständnis der gepinnten und rotierbaren magnetischen Momente ist Gegenstand dieser Arbeit.

Technologisch wird der Exchange Bias zum Beispiel in Festplatten zum Auslesen der Daten verwendet. Dabei wird der GMR-Effekt (englisch: „giant magnetoresistance“ oder Riesenmagnetwiderstand) genutzt, für den 2007 Peter Grünberg und Albert Fert mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurden. Der GMR-Sensor nutzt die Eigenschaft der Erhöhung der Koerzitivfeldstärke aus, um so eine der beiden magnetischen Schichten im Lesekopf zu pinnen. Dadurch ergibt sich ein Unterschied im elektrischen Widerstand bei unterschiedlichem Streufeld der einzelnen Bits auf der Festplatte, womit die Bits einzeln ausgelesen werden.

Der Exchange Bias Effekt wird durch Herunterkühlen in einem äußeren Magnetfeld unter die Ordnungstemperatur des Antiferromagneten (Néel-Temperatur) hervorgerufen, indem dabei dem System eine Vorzugsrichtung aufgeprägt wird. Die Richtung ist auch durch mehrfaches Ummagnetisieren des Ferromagneten nicht zu verändern. Parameter wie etwa Probenaufbau, Materialien oder Rauigkeit

haben starken Einfluss auf die Ausprägung und Richtung des Exchange Bias. Obwohl der Effekt bereits seit vielen Jahrzehnten bekannt ist und wie oben beschrieben technologisch eingesetzt wird, ist er noch immer nicht in seiner Gänze verstanden. Die Ursache dafür liegt in der Komplexität des Systems.

Diese Komplexität bei einer Heterostruktur aus Ferro- und Antiferromagnet ist ein bis dato noch nicht verstandenes System, da die Grenzfläche und damit auch die genauen magnetischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung experimentell nur schwer zugänglich sind. Außerdem ist die theoretische Modellierung der Grenzfläche wegen der Vielzahl der beteiligten Atome kaum realisierbar. Da sich an der Grenzfläche mit Rauigkeit schwierig die typischen theoretischen Methoden über periodische Anordnungen und Randbedingungen anwenden lassen. Wenige theoretische Arbeiten befassen sich mit der Modellierung der Grenzfläche und wenn, so handelt es sich dabei um sehr stark vereinfachte Systeme.

Dennoch handelt es sich bei der Grenzfläche einer Exchange Bias Probe um ein geeignetes Modellsystem, da die durch das Feldkühlen aufgeprägte Vorzugsrichtung im Antiferromagneten die Möglichkeit bietet, unkompenzierte Effekte zu untersuchen. An dieser Grenzfläche wird durch die Vorzugsrichtung des Exchange Bias die Kompensation durch die Symmetriebrechung verhindert.

Um eine hohe Kontrollierbarkeit der Grenzschicht zwischen den magnetischen Ordnungen zu gewährleisten, wurde in dieser Arbeit eine Dünnschichtprobe gewählt. Die untersuchte Grenzschicht aus einer Eisen-Mangan-Legierung als Antiferromagnet und Kobalt als Ferromagnet ist ein weit verbreitetes System, dessen Eigenschaften schon durch andere Gruppen untersucht wurden. Somit ist eine bessere Einordnung in den wissenschaftlichen Kontext möglich.

Die für den Exchange Bias relevante Grenzschicht liegt zwischen dem Ferromagneten Kobalt und dem Antiferromagneten Eisen-Mangan. Um die Dünnschichtprobe auf ihre mikroskopischen magnetischen Eigenschaften hin zu untersuchen, wird eine Messmethode benötigt, die ein signifikantes Signal der

Grenzschicht liefert und zwischen den ferro- und antiferromagnetischen Konfigurationen unterscheiden kann. Eine röntgenbasierte Messtechnik kann eine Probe bis zu der relevanten Schicht durchdringen. Der XMCD Effekt (engl.: „X-Ray Magnetic Circular Dichroism“ deutsch: „magnetischer Röntgenzirkulardichroismus“) nutzt im weichen Röntgenbereich (400-1800 eV) eine resonante Anregung eines magnetischen Elements, welche die unterschiedlich besetzten Zustände bei unterschiedlichen Magnetisierungen ausnutzt. Da es sich um einen resonanten $2p$ nach $3d$ Übergang handelt, ist die Methode elementspezifisch und die Elemente können unabhängig voneinander betrachtet werden. Die Analyse von elementspezifischen magnetischen Momenten ist mit XMCD möglich, da die Besetzung an der Fermikante ein entscheidender Faktor für die magnetischen Momente ist.

Die atomaren magnetischen Momente haben zwei fundamentale Ursachen. Der Spin, als Eigendrehimpuls der Elektronen, besitzt ein magnetisches Moment, das aufgrund des Pauli Prinzips, den Hundschen Regeln und der Besetzung in den Atomen hauptsächlich mit anderen Spins wechselwirkt. Dagegen ist der Elektronen-Bahndrehimpuls sensitiv auf die elektronische Umgebung und die Kristallstruktur. Das gesamte magnetische Moment und das Verhalten beim Um-magnetisierungsvorgang im äußeren Magnetfeld ist eine Kombination aus beiden Ursachen. Spin und Bahnmoment sind dabei über die Spin-Bahn-Kopplung miteinander verknüpft. Die Spin-Bahn-Kopplungsenergie ist im Fall von mehr als halb gefüllter Schale minimiert, wenn beide parallel in die gleiche Richtung orientiert sind.

Durch die etablierten XMCD Summenregeln lassen sich die Spin- und Bahnmomente voneinander trennen. Es ergeben sich absolute Werte pro Atom mit der Orientierung für beide Arten. Mit diesen Möglichkeiten ist der XMCD-Effekt ideal um die magnetischen Eigenschaften an Dünnschichtproben zu untersuchen.

Somit können an der Grenzschicht die mikroskopischen magnetischen Eigenschaften gut vermessen werden und mit makroskopischen Daten korreliert werden. Die so erhaltenen Informationen des atomaren Magnetismus, wie Spin- und Bahnmoment pro Atom, können zum besseren Verständnis des Exchange

Bias und allgemeiner von Kopplungsphänomenen im Bereich des Festkörpermagnetismus genutzt werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, in einem Probensystem mit Exchange Bias die magnetischen Eigenschaften der einzelnen Elemente zu untersuchen und zu identifizieren. Dazu wird zum einen eine neue Messmethode entwickelt, bei der die gepinnten magnetischen Momente eindeutig von rotierbaren magnetischen Momenten unterschieden werden können. Dies ist in den gängigen Untersuchungsmethoden nicht möglich, da sich beide Spezies von magnetischen Momenten immer zu einem Gesamtmoment addieren und somit nicht getrennt werden können. Zum anderen werden die elementspezifischen Messungen spektroskopisch analysiert und interpretiert. Dies geschieht mit den bereits erwähnten Summenregeln, um somit die genaue Zusammensetzung von Spin und Bahnmoment von jedem Element zu erhalten.

Wie in dieser Arbeit gezeigt werden wird, besitzen die gepinnten Momente im Antiferromagneten nahezu ausschließlich Bahnmoment-Charakter. Dies wird durch ein atomar lokales „aufziehen“ einer „Spin-Bahn-Kopplungs-Feder“ erklärt. Derartiges Verhalten wurde bisher nicht berichtet und ist in keinem theoretischen Modell vorausgesagt. Dieser Effekt sollte nicht nur bei Exchange-Bias Systemen, wie hier gezeigt, sondern auch in anderen, z.B. hartmagnetischen Systemen eine wichtige Rolle bzgl. der Magnetokristallinen Anisotropieenergie spielen. Mit dem so verstandenen System trägt das daraus resultierende neue Modell zum besseren Verständnis der Verteilung der magnetischen Momente und speziell der Bahnmomente im Exchange Bias System bei.

3. Grundlagen

Die für die vorliegende Arbeit notwendigen Grundlagen und Begriffsdefinitionen werden im folgenden Kapitel dargestellt. Für ein tieferes Verständnis seien die angegebenen Quellen und Lehrbücher empfohlen. Zunächst wird in Kapitel 3.1 auf den Magnetismus im Allgemeinen und die Interaktion mit Materie eingegangen. In Kapitel 3.2 sind in Kürze verschiedene etablierte Modelle des Exchange Bias vorgestellt. In Kapitel 3.2.1 wird auf die in der Arbeit hauptsächlich verwendete Methode, die Röntgenabsorption mit XAS und XMCD, eingegangen. In Kapitel 3.4 wird eine Einführung in, die für beide röntgenbasierten Methoden benötigten Synchrotron Grundlagen gegeben. Im letzten Kapitel 3.5 der Grundlagen wird noch näher auf den eigentlichen Messaufbau eingegangen. Weitere verwendete Messmethoden sind in den Kapiteln 3.6-3.9 erwähnt.

3.1. Magnetismus

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Arten von Magnetismus vorgestellt. Eine Unterscheidung lässt sich aufgrund der Antwort des Systems gegenüber äußeren Magnetfeldern festlegen, die ihren Grund meist in den atomaren Eigenschaften hat. So wirken sich Änderungen in der atomaren Umgebung von Atomen direkt auf die magnetische Hysterese des Materials aus. Des Weiteren werden typische Kopplungsmechanismen diskutiert.

Einen allgemeinen Einstieg in den Magnetismus und gleichzeitig die Grundlage für die Zusammenhänge im Elektromagnetismus bilden die Maxwell-Gleichungen [9-12]:

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (3.1)$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho \quad (3.2)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.3)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \quad (3.4)$$

Mit magnetischer Flussdichte \vec{B} , elektrische Flussdichte \vec{D} , elektrisches Feld \vec{E} , magnetisches Feld \vec{H} und Verschiebungsstrom \vec{j} [12].

Die Formeln (3.1)-(3.4) zeigen den Zusammenhang zwischen elektrischen Feldern und Magnetfeldern. Diese sind im Vakuum gültig und zeigen z.B. die Quellenfreiheit des Magnetfeldes. Durch den Einfluss von Materie werden die Gleichungen um zwei Formeln erweitert, die in die Formel (3.2) bzw. (3.4) eingesetzt werden.

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \quad (3.5)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.6)$$

Wobei das magnetische Feld \vec{H} nicht nur von der magnetischen Flussdichte \vec{B} abhängt, sondern durch die Magnetisierung der Materie \vec{M} reduziert wird. Ebenso verhält es sich für die elektrische Flussdichte \vec{D} , die nicht nur an die Stärke des elektrischen Feldes \vec{E} gekoppelt ist, sondern um die Polarisierbarkeit der Materie \vec{P} erweitert wird. Dabei sind \vec{P} und \vec{M} materialabhängig und auf die Magnetisierung soll im Folgenden eingegangen werden.

3.1.1. Interaktion von Materie mit Magnetfeldern

Im Magnetismus wird die eigentliche Messgröße \vec{B} , die magnetische Flussdichte, genauer betrachtet. Nach (3.5) gilt:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (3.7)$$

Alle Stoffe sind magnetisch, da alle Stoffe mit einem äußeren Magnetfeld wechselwirken. Zur quantitativen Betrachtung der Wechselwirkung zwischen magnetischer Feldstärke (\vec{H}) und Magnetisierung (\vec{M}) wird die dimensionslose Suszeptibilität (χ) eingeführt, gegeben durch:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (3.8)$$

Wobei χ im Allgemeinen ein Tensor ist, der das richtungsabhängige Verhalten der Magnetisierung im äußeren Feld abbildet. Die einfachste Einteilung von Materialien aufgrund ihres Verhaltens im Magnetfeld ist in drei Arten und zunächst rein empirisch entstanden:

- $\chi < 0$ \rightarrow Diamagnetismus
- $\chi > 0$ \rightarrow Paramagnetismus
- $\chi \gg 0$ \rightarrow Ferromagnetismus

Auf diese drei Arten wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

3.1.2. Diamagnetismus

Der Diamagnetismus ist eine quantenmechanische Eigenschaft jedes Stoffes. Makroskopisch ergibt sich für einen Stoff $\chi < 0$. In einer semiklassischen Betrachtung wird in Analogie zur Lenz'schen-Regel von einem extern angelegten Magnetfeld innerhalb der Probe ein dem äußeren Feld entgegengesetztes Magnetfeld erzeugt. Im Gegensatz zu einer klassischen Spule klingen die mikroskopischen, stationären Ströme im Diamagnetismus nicht mit der Zeit ab. Die Elektronenbewegung entspricht keinem induzierten Strom, welcher durch eine kurze E-Feld \vec{E} Anregung (aus \vec{B} , siehe Formel (3.3)) erzeugt wird, sondern

ist eine Wirkung des Vektorpotentials auf die Wellenfunktion der Elektronen, welche einen Wahrscheinlichkeit-Strom ausbilden müssen. Durch das Erzeugen eines Gegenfeldes zum äußeren Magnetfeld wird die Flussdichte abgeschwächt. Die magnetische Suszeptibilität χ ist kleiner 0.

Als Näherung ist nach [13] und [14] χ im Langevin'schen Diamagnetismus gegeben als:

$$\chi_{dia} = -\frac{N}{V} \frac{\mu_0 e^2}{6 m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (3.9)$$

Hierbei ist N die Atomanzahl im Volumen V , e die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse und r_i der Abstand des Elektrons mit der Zahl Z . Der Diamagnetismus hängt also direkt von der Umgebung der Elektronen ab.

Der Diamagnetismus ist eine Eigenschaft aller Stoffe. Der Effekt ist in der Regel klein gegenüber Para- und Ferromagnetismus, durch die er meistens überlagert wird. Kompensieren sich Spin- und Bahnmomente der einzelnen Elektronen (z.B. durch Molekül- oder Kristallbildung) und es ist kein Para- oder Ferromagnetismus vorhanden, so ist das Material ein reiner Diamagnet (z.B. Wismut, Kupfer, Silber). Supraleiter sind perfekte Diamagneten (bis zu einem kritischen externen Magnetfeld), da sie makroskopische Ringströme ohne ohmschen Widerstand aufbauen. Sie verdrängen das äußere Magnetfeld durch ein gleichstarkes Gegenfeld. Der Diamagnetismus ist nicht abhängig von der Temperatur und weist keine Sättigung auf. In einer magnetischen Hysterese ist der diamagnetische Anteil immer eine Ursprungsgerade mit negativer Steigung (vgl. z.B. Abbildung 5.7). Da es sich bei vielen Proben um Dünnschichtproben handelt, ist das gesuchte ferromagnetische Signal oft vom Diamagnetismus des Substrates überdeckt. Bei der Auswertung von magnetischen Hysteresen muss diese Steigung immer abgezogen werden, wenn der Diamagnetismus nicht mit betrachtet werden soll.