

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Datum

Unterschrift

Abstract

In-situ study of the magnetic hysteresis of electrochemically deposited Co-films: SQUID-signal analysis and correction of the field-dependent contribution of the measuring cell

In the framework of this master thesis for the first time studies of the magnetic hysteresis behaviour of electrochemically deposited cobalt layers were performed using SQUID-magnetometry. Considering the minute amount of the deposited material being in the range of a few nanograms, a procedure had to be developed in order to eliminate the field-dependent contribution of the electrochemical cell.

For metrological reasons, calculating the field-dependent magnetic moments of these minute amounts of cobalt turned out to be a most challenging task. On the one hand, this is caused by the SQUID-signal deviating from its ideal shape: Besides a superposition with a periodic parasitic signal of small size, discontinuities emerge as a major problem in the data sets, what makes a couple of selection cycles necessary. On the other hand, for statistical reasons, the contribution of the measurement cell as well as the signal of the cell with cobalt deposited have to be measured for several times. To extract the pure cobalt signal, a couple of averaging cycles are necessary. Under certain conditions, the contribution of the cell can even be gained by calculation. Consequently, there is a great variety of possible procedures to achieve the field-dependent magnetic moments, of which three are examined in detail in this master thesis.

The amounts of deposited cobalt correspond to coatings in the range of 1.4 and 9.6 monolayers. In all cases a hysteresis of the magnetic moment could clearly be detected. The coercive field strength turned out to be in the range of 150 Oe and 350 Oe, independent of the amount of Co deposited. The saturation moment per atom increases for small film thickness what can be attributed to a change in the electronic shell structure for surficial Co-atoms in contrast to the bulk. The change in the electronic structure leads to an enlargement of spin and orbital momentum, what is equal to an increase in magnetic moment. For 1.4 monolayers an increase of about 60 % of the magnetic moments could be measured with respect to the bulk. Even for the most minute amounts of cobalt, the preferred orientation of the magnetic moment is in plane, which can be either attributed to the presence of a magnetic field parallel to the substrate or else to small overpotentials during deposition. For increasing film thickness, this in-plane orientation gets less stable. This may be caused by somewhat higher overpotentials used during the deposition of thicker films, to a more complex crystal structure for increasing film thickness, or to internal stress in the deposited film.

Kurzfassung

In-situ Untersuchungen der magnetischen Hysterese elektrochemisch abgeschiedener Kobaltschichten: SQUID-Signalanalyse und Korrektur des feldabhängigen Messzellenbeitrags

Im Zuge dieser Masterarbeit wurden erstmals in-situ Untersuchungen des magnetischen Hystereseverhaltens elektrochemisch abgeschiedener Kobaltschichten mittels eines SQUID-Magnetometers durchgeführt. Angesichts der kleinsten Mengen abgeschiedenen Materials im Nanogramm-Bereich musste hierfür insbesondere eine Prozedur entwickelt werden, um den magnetischen Beitrag der elektrochemischen Messzellen, der zudem vom Magnetfeld abhängig ist, zu eliminieren.

Die Berechnung feldabhängiger magnetischer Momente kleinster Mengen an abgeschiedenem Kobalt stellen sich aus messtechnischem Blickwinkel als eine herausfordernde Aufgabe heraus. Dies wird einerseits durch Abweichungen der vom Magnetometer ausgegebenen Rohdatensätze von ihrer idealen Sollform bedingt. Neben der Überlagerung mit einem periodischen Störsignal kleiner Amplitude stellen sich hierbei vor allem Sprungstellen innerhalb der Datensätze als Problem heraus, was diverse Zyklen zur Auswahl der Datensätze notwendig macht. Andererseits müssen aus statistischen Gründen sowohl der Messzellenbeitrag als auch das Signal der Messzelle mit abgeschiedenem Kobalt für das jeweilige Feld mehrmals gemessen werden. Um daraus das Signal ausschließlich des abgeschiedenen Kobalts zu berechnen, sind diverse Zyklen zur Mittelung notwendig. Beachtet man zudem, dass der Messzellenbeitrag unter bestimmten Bedingungen rechnerisch ermittelt werden kann, ergibt sich eine Vielfalt an möglichen Vorgehensweisen zur Berechnung feldabhängiger magnetischer Momente, von welchen in dieser Arbeit drei verschiedene untersucht wurden.

Für alle Mengen an abgeschiedenem Material, die Bedeckungsgraden zwischen 1,4 und 9,6 Monolagen entsprechen, konnte eindeutig eine Hysterese des magnetischen Moments nachgewiesen werden. Die Koerzitivfeldstärke liegt unabhängig von der Menge im Bereich zwischen 150 Oe und 350 Oe. Das Sättigungsmoment pro Atom ist hin zu kleinen Schichtdicken vergrößert, was der veränderten elektronischen Hüllenstruktur von Co-Atomen an der Oberfläche zuzuschreiben ist. Diese führt zu einer Vergrößerung des Spin- und Bahndrehimpulses dieser Atome, womit eine Zunahme des magnetischen Moments einhergeht.

Für 1,4 Monolagen wurde eine Erhöhung von knapp 60 % bezogen auf das Bulk-Moment gemessen. Die Vorzugsausrichtung des magnetischen Moments ist auch für die kleinsten Mengen in-plane, was einerseits der Anwesenheit eines konstanten magnetischen Feldes eben dieser Orientierung während der Abscheidung oder andererseits der Abscheidung mittels nur kleiner Überspannungen zugeschrieben werden kann. Die Stabilisierung der in-plane-Komponente sinkt mit zunehmender Schichtdicke. Dies könnte der komplexeren Kristallstruktur dickerer Schichten, den etwas größeren Überspannungen während der Abscheidung dickerer Schichten oder etwaigen inneren Spannungen innerhalb des abgeschiedenen Schichtstruktur zugeschrieben werden.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	i
Kurzfassung	ii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Analyseverfahren.....	3
2.1.1 Cyclovoltammographische Messungen.....	3
2.1.2 SQUID-Messungen.....	5
2.2 Abscheidung von Metallen.....	8
2.3 Magnetische Eigenschaften von Materie.....	9
2.3.1 Das magnetische Moment.....	9
2.3.2 Verschiedene Arten von Magnetismus.....	10
2.3.3 Magnetische Hysterese.....	11
2.3.4 Magnetische Anisotropie.....	13
3 Versuchsdurchführung und Instrumentarium	16
3.1 Zellenbau.....	16
3.2 Korrektur des Messzellenbeitrags.....	19
3.3 Aufnahme von CVs und simultane SQUID-Messungen.....	21
3.3.1 Einbau der Probe in die SQUID-Apparatur und Vorbereitung der Messungen.....	21
3.3.2 In-situ Co-Abscheidung und simultane Aufnahme von SQUID-Messungen.....	22
3.3.2.1 Durchführung von Messungen zwischen den Hysteresen.....	22
3.3.2.2 Durchführung von Hysterese-messungen.....	24
4 Datenauswertungsmethoden: Von den SQUID-Rohdatensätzen zum magnetischen Moment des Kobalts	27
4.1 Erster Auswahlzyklus für die SQUID-Rohdatensätze.....	29
4.1.1 Beurteilung der SQUID-Rohdatensätze.....	30
4.1.2 Programmiertechnische Umsetzung des ersten Auswahlzyklus.....	34
4.2 Ermittlung des reinen Kobaltsignals aus den Messsignalen.....	37

4.2.1	Korrektur mit mittlerem gemessenem/berechneten Messzellensignal	37
4.2.1.1	Korrektur des mittleren Messzellensignals mit abgeschiedenem Kobalt mit dem gemessenen mittleren Messzellensignal (Methode 1)	40
4.2.1.2	Korrektur jedes einzelnen Messzellensignals mit abgeschiedenem Kobalt mit dem jeweiligen mittleren Messzellensignal (Methode 2).....	41
4.2.2	Korrektur mit berechnetem Messzellensignal (Methode 3)	44
4.2.2.1	Effektives diamagnetisches Messzellensignal.....	45
4.2.2.2	Analyse der zeitlichen Variation	47
4.2.2.3	Korrekturmethode unter Berücksichtigung der zeitlichen Variation des Messzellensignals.....	49
4.3	Messungen zwischen den Hysteresekurven	51
5	Auswertung	52
5.1	Bestimmung der Menge an abgeschiedenem Kobalt aus der Auflösungsreaktion.....	52
5.2	Analyse der Messzellensignale.....	55
5.3	Simultane Darstellung CVs und SQUID-Daten	59
5.3.1	Bestimmung des magnetischen Moments pro Kobaltatom	59
5.3.2	Abscheidung bei variablen Magnetfeldern.....	63
5.4	Hysteresen- Ergebnisse der Datenauswertungsmethoden	65
5.4.1	Vergleich der Ergebnisse der Anwendung von Methode 1 und 2.....	66
5.4.2	Ergebnisse der Anwendung von Methode 3.....	78
5.4.3	Weitere Auswertungsschritte zu den Hysteresen	82
5.4.3.1	Anwendung der LOWESS-Glättung und Charakterisierung der Hysteresekurven...	82
5.4.3.2	Hysteresekurven – Charakteristika.....	86
6	Diskussion	88
6.1	Diskussion der physikalischen Messergebnisse	88
6.1.1	Erhöhtes magnetisches Moment.....	88
6.1.2	Vorzugsrichtung der Magnetisierung	89
6.2	Datenauswertungsprozedur und messtechnische Effekte.....	91
6.2.1	Sprungstellen in den Rohdatensätzen.....	91
6.2.2	Optimierung der Hysterese-messung.....	92

7 Zusammenfassung	95
Literaturverzeichnis.....	101
Danksagung.....	105

1 Einleitung

Erste Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften ultradünner ferromagnetischer Filme lassen sich auf die frühen 1970er Jahre als Folge der Entwicklung der Molekularstrahlepitaxie zurückdatieren [1]. Seitdem hat die Forschung an Systemen dieser Art - neben einem weit fundamentaleren Verständnis des Magnetismus an sich - zu immanent wichtigen Entwicklungen, z.B. im Bereich der Informationstechnologie, geführt. Als prominente Beispiele sind in diesem Zusammenhang die Entdeckung des GMR/TMR [2] bzw. deren Einsatz in Leseköpfen für Festplatten oder die Entwicklung magnetischer Speichermedien zu nennen. Der Schlüssel zur Entwicklung solcher Technologien liegt dabei im generellen Verständnis und vor allem der messtechnischen Zugänglichkeit der Physik des Magnetismus auf solch kleinen Ebenen.

Die in dieser Hinsicht faszinierende Möglichkeit, die Entstehung speziell von Schichten aus Kobalt mit Dicken von nur einigen wenigen Monolagen *in statu nascendi* zu beobachten, bietet die Kombination aus SQUID-Messungen und *in-situ* elektrochemischer Abscheidung. Grundlage hierfür sind die am Institut für Materialphysik der TU Graz durchgeführten Doktorarbeiten von T. Traußnig [3] und S. Topolovec [4]. Aufbauend auf der Doktorarbeit von T. Traußnig hat S. Topolovec eine elektrochemische Messzelle entwickelt, deren Design den Anforderungen und Beschränkungen des Betriebes im SQUID angepasst ist.

Dank spezieller Maßnahmen zur Reduktion des Beitrags der Messzelle selbst sowie der hohen Empfindlichkeit des SQUIDs ist es in dieser Anordnung möglich, das magnetische Moment nur einiger weniger Nanogramm an Kobalt verlässlich zu messen. Da das SQUID zudem zur Erzeugung magnetischer Felder fähig ist, ergibt sich die Möglichkeit, das magnetische Moment in Abhängigkeit des Felds zu untersuchen und damit im Speziellen Hysteresemessungen durchzuführen. Eine Menge einiger Nanogramm an Kobalt auf einem Substrat weniger mm^2 Fläche entspricht dabei einer nur geringen Anzahl an Monolagen. Beachtet man, dass abgeschiedene Schichten nicht zwangsweise in Form von Monolagen vorliegen, sondern unter Umständen in einer spezifischen Form abhängig von der Dicke (z.B. Inseln) auftreten, die über bestimmte Versuchsparameter gesteuert werden kann, lassen solche Hysteresekurven Rückschlüsse auf die magnetischen Eigenschaften solcher Strukturen zu. Das ist neben der magnetischen Anisotropie der abgeschiedenen Kobaltstrukturen insbesondere auch das

Sättigungsmoment pro Atom, dessen Absolutwert mittels alternativen Untersuchungsmethoden wie MOKE- (magnetooptischer Kerr-Effekt) [5] oder FMR (ferromagnetische Resonanz) - Messungen [6] nur äußerst schwer bestimmt werden kann.

Dabei besitzt die Kenntnis der Einflussfaktoren auf diese Größe im Falle ferromagnetischer Materialien, beispielsweise bezogen auf die magnetische Datenspeicherung, auch höchste technologische Relevanz, da für Stoffe hoher Anisotropie das superparamagnetische Limit herabgesetzt werden kann.

In der vorliegenden Arbeit werden in diesem Sinne die nach unserem Kenntnisstand ersten SQUID-Hysteresemessungen an in-situ elektrochemisch abgeschiedenen Kobaltschichten präsentiert.

2 Grundlagen

2.1 Analyseverfahren

2.1.1 Cyclovoltammographische Messungen

Die Cyclovoltammetrie oder auch Dreieckspannungsmethode bezeichnet eines der gängigsten Analyseverfahren, das verwendet wird, um einen Überblick über Prozesse zu bekommen, die an Phasengrenzflächen Elektrode-Elektrolyt stattfinden.

An der sogenannten Arbeitselektrode (AE) liegt eine Dreiecksspannung bestehend aus einer Vielzahl kleiner Potentialschritte beliebiger Amplitude und Frequenz an (Abbildung 1, links). Die Geschwindigkeit, mit welcher die Spannung zwischen den Umkehrpunkten variiert wird, bezeichnet man als Vorschubgeschwindigkeit v . Eine durchlaufene Periode bezeichnet man als Zyklus. Als Potentialumkehrpunkte werden dabei in ersten Messungen, um einen Eindruck der stattfindenden Prozesse zu bekommen, zunächst meist Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung gewählt, sodann der interessierende Potentialbereich. Die Umkehrpunkte werden in dieser Arbeit stets mit U_{low} bzw. U_{up} bezeichnet. Gemessen wird der jeweilige Lade- oder Entladestrom i . Wird dieser gegen das Potential der AE aufgetragen erhält man ein sogenanntes Cyclovoltammogramm (CV). Die Potentialeinstellung und -messung findet in Bezug auf eine Referenzelektrode (RE) statt. Da sich das Potential der Referenzelektrode nicht ändern sollte, also insbesondere kein Strom durch sie fließen sollte, wird eine dritte Elektrode, die Gegenelektrode (CE) betrieben, die gegen die AE aufgeladen wird. Als elektronischer Regelverstärker steuert ein *Potentiostat* den Strom von AE zur CE oder umgekehrt so, dass das gewünschte Potential der AE eingestellt wird ([7], [8]).

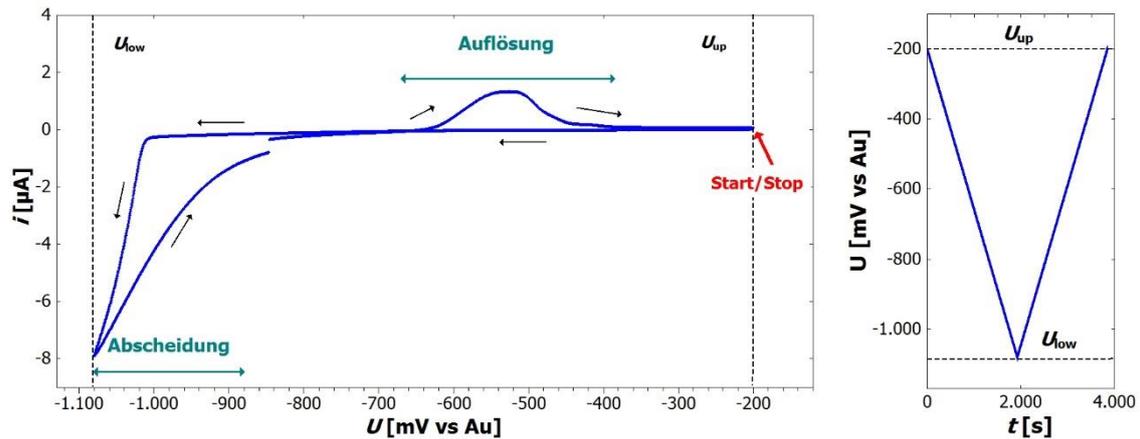


Abbildung 1: Beispielhafte Darstellung einer cyclovoltammographischen Messung. Links: Gemessener Strom i in Abhängigkeit des Potentials U (CV) der AE (Au(111)/Si) in **0,2 M CoCl_2** in Ethanol gemessen gegen die RE (Au $\hat{=}$ Golddraht) aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit $v = 0,5 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ aufgetragen in Form eines Cyclovoltammogramms. U_{low} und U_{up} sind die beiden Umkehrpotentiale. Die schwarzen Pfeile deuten die Umlaufrichtung an, die grünen Pfeile kennzeichnen die Bereiche der Ströme verursacht durch die Co-Abscheidungs- bzw. Auflösungsreaktion auf der AE. Rechts: Durch den Potentiostaten vorgegebener, zugehöriger Potentialverlauf der AE aufgetragen gegen die Zeit.

Wird das Potential der AE bezogen auf die Lösung erhöht bzw. gesenkt, fließen Elektronen von der Elektrodenoberfläche bzw. auf die Elektrodenoberfläche. In jedem Fall findet eine Aufladung der Elektrode gegen die Lösung statt. Jenen Halbzyklus, in dem die Elektrode negativ aufgeladen wird, bezeichnet man als kathodischen Halbzyklus, jenen, in dem sie positiv aufgeladen wird, als anodischen Halbzyklus. Zur Kompensation des damit einhergehenden elektrischen Feldes bildet sich in unmittelbarer Nähe der Elektrode innerhalb des zuvor neutralen Elektrolyten eine Zone mit einem Überschuss an der entsprechenden Art von gelösten Ionen aus. Findet kein Ladungstransfer statt, spricht man in diesem Fall von einer elektrochemischen Doppelschicht bzw. bei Veränderung des Potentialunterschieds von einer Doppelschichtbe- bzw. entladung. Meist für höhere Potentialunterschiede finden Reaktionen, die mit einem Elektronenübertritt verbunden sind, statt. Auf der Oberfläche der AE durch elektrische oder anderwärtige Kräfte adsorbierte Stoffe reagieren dabei unter Abgabe oder Aufnahme von Elektronen in einer Redoxreaktion (reversibel /irreversibel, ungehemmt/gehemmt) und scheiden sich unter Abgabe ihrer Solvationshülle durch die Ausbildung von chemischen Bindungen mit der Oberfläche ab. Die Peakhöhe, Halbwertsbreite und Position der mit einer solchen Reaktion verbundenen Stromwelle werden von der Zahl und Art der anwesenden Oberflächengruppen bei Erreichen des Reaktionspotentials, der Größe der

Vorschubgeschwindigkeit, dem Diffusionskoeffizient der reagierenden Spezies an die Oberfläche sowie der Schnelligkeit der Ladungstransferreaktion bestimmt.

2.1.2 SQUID-Messungen

Grundsätzliches Ziel dieser Arbeit ist die Messung des Magnetisierungsverhaltens kleinster Mengen abgeschiedenen Kobalts (Nanogramm-Bereich) als Reaktion auf ein variables magnetisches Feld. Bezogen auf das Volumen des abgeschiedenen Materials sind Magnetisierungsantworten im Bereich von 10^{-5} emu¹ zu erwarten, was den Einsatz hochauflösender Detektoren und einen Mechanismus zur Unterdrückung allgegenwärtiger äußerer Magnetfelder, die um ganze Größenordnungen größer sind, nötig macht. Die Möglichkeit, im besten Fall Änderungen der Magnetisierung im Bereich bis 10^{-8} emu zu detektieren und die effiziente Abschirmung gegen externe Magnetfelder macht das SQUID (Abkürzung für engl. **s**uperconducting **q**uantum **i**nterference **d**evice, zu Deutsch „Supraleitender Quanten-interferometrischer Detektor“) in dieser Situation zur perfekten Wahl [9].

Das Messprinzip des SQUIDs basiert auf zwei grundlegenden physikalischen Effekten: Der *Josephson-Effekt* beschreibt den Tunnelstrom in Form von Cooper-Paaren in Abhängigkeit der Phasendifferenz der elektronischen Wellenfunktionen zweier supraleitender Regionen, die schwach miteinander gekoppelt sind, was zum Beispiel durch eine dünne normalleitende Schicht realisiert sein kann [10]. Mit dem Effekt der *Flussquantisierung* bezeichnet man die Tatsache, dass innerhalb einer supraleitenden Spule der Fluss quantisiert erscheint, d.h. lediglich Vielfache eines elementaren Flussquants $\Phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15}$ Wb (Weber) existieren können [11].

Eine Änderung des magnetischen Flusses durch eine Spulenanordnung (Pick-up-Spulen), die induktiv an den SQUID-Sensor gekoppelt ist, kann auf Basis von SQUID-Ausgleichsströmen als Reaktion auf die Flussänderung mit hoher Genauigkeit bestimmt werden.

Betrachtet man dahingehend einen punktförmigen magnetischen Dipol, welcher auf der Mittelachse dieser Pick-up-Spulen hin- und her bewegt wird, wird für eine Spulenanordnung in Form eines Gradiometers 2. Ordnung (Abbildung 2 links) ein der Spulengeometrie entsprechender Verlauf des magnetischen Flusses $\Phi(z)$, wie in Abbildung 2 rechts, dargestellt,

¹ 1 emu = 10^{-3} Am² [12]

gemessen, der digitalisiert in Form eines Spannungssignals im Bereich $[-10\text{ V}; 10\text{ V}]$ ausgegeben wird.

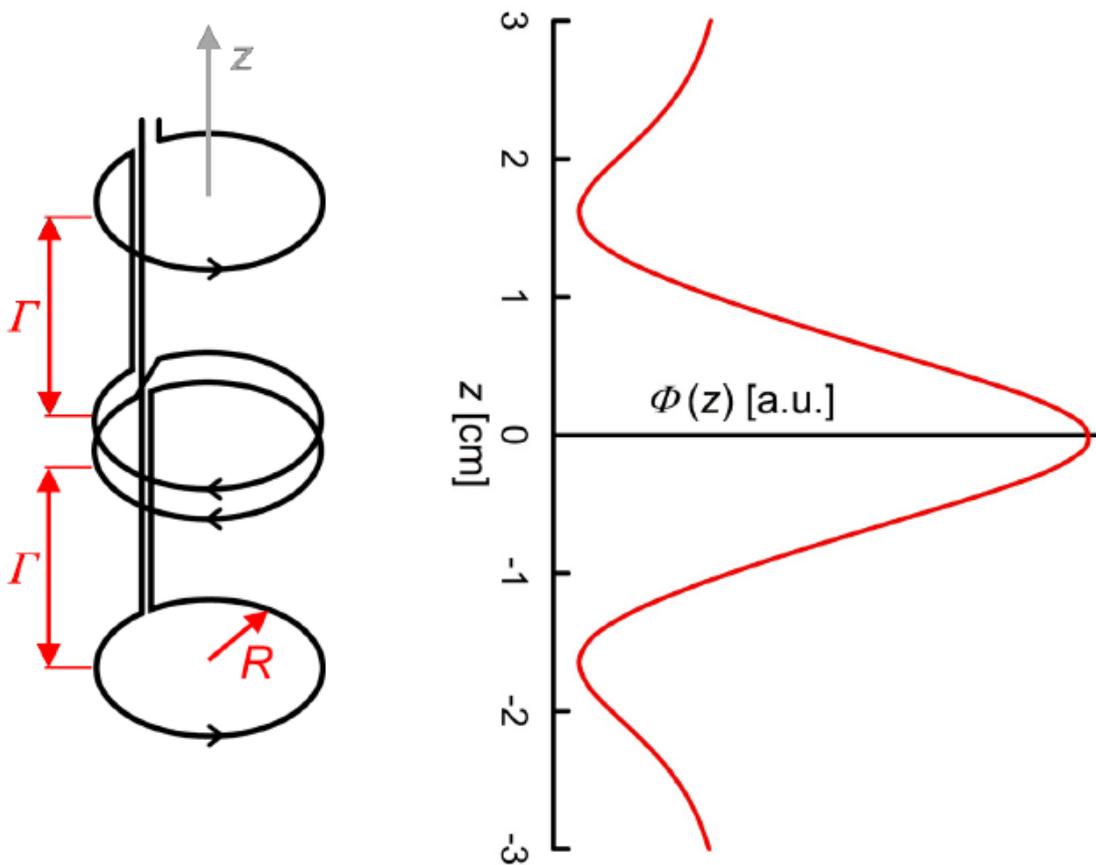


Abbildung 2 [4]: Links: Pick-up-Spulenordnung in Form eines Gradiometers 2. Ordnung, auf dessen Mittelachse die Probe in einem definierten Bereich hin- und her bewegt wird (z -Position). Rechts: Das entsprechende Signal eines idealen magnetischen Punktdipols. Der magnetische Fluss wird in Form eines digitalisierten Spannungssignals ausgegeben.

Es besteht die Möglichkeit, sich bis zu 64 Messpunkte auf einer Länge von 4 cm bzw. 6 cm ausgeben zu lassen. Im Zuge dieser Arbeit wurden ausschließlich Scans bestehend aus 64 Messpunkten auf einer Länge von 6 cm durchgeführt. Durch Regression dieser Messpunkte mittels jener Funktion, die ein idealer magnetischer Punktdipol erzeugen sollte, der durch die Spulenordnung bewegt wird, kann dessen magnetisches Moment ermittelt werden. Der theoretische Zusammenhang lautet [13]:

$$U(z) = P_3 + P_4 \cdot z + P_1 \left\{ 2[R^2 + (z + P_2)^2]^{-\frac{3}{2}} - [R^2 + (z + P_2 + \Gamma)^2]^{-\frac{3}{2}} - [R^2 + (z + P_2 - \Gamma)^2]^{-\frac{3}{2}} \right\}$$

Gerätebedingt besitzt das reale Signal meist sowohl einen Gleichspannungsanteil wie auch eine linear von der Position z innerhalb der Spulen abhängige Komponente, welche in der angegebenen Regressionsfunktion durch die Parameter P_3 bzw. P_4 berücksichtigt werden müssen. Eine etwaige Abweichung der Mittelposition des Dipols auf der z -Achse vom Mittelpunkt der Spulenanordnung wird durch einen weiteren Parameter P_2 berücksichtigt. Das magnetische Moment schließlich ist proportional zum Parameter P_1 , der, sieht man vom konstanten und linearen Anteil ab, der *Amplitude* dieses Signals entspricht. $R = 0,97$ cm und $\Gamma = 1,519$ cm entsprechen dem Radius bzw. dem Abstand zwischen den Spulen der Anordnung (siehe dazu Abbildung 2, links).

Um aus dem Regressionsparameter P_1 das magnetische Moment m zu berechnen, ist dieser mit verschiedenen Systemparametern zu multiplizieren:

$$m = P_1 \cdot \frac{F_{LR}}{F_{Cal} F_{Sens} F_{Corr}}$$

F_{LR} bezeichnet einen longitudinalen Regressionsfaktor und F_{Cal} einen SQUID-Kalibrationsfaktor, die für das verwandte System Werte von $F_{LR} = 1,825$ bzw. $F_{Cal} = 7342,468$ besitzen. $F_{Corr} = 0,9125$ ist ein Korrekturfaktor, der für ebendieses SQUID so vom Hersteller angegeben wird und F_{Sens} zuletzt ein dem gewählten Messbereich entsprechender Sensitivitätsfaktor, welcher, da alle im Folgenden beschriebenen Messungen im gleichen Messbereich durchgeführt wurden, stets zu $F_{Sens} = 10$ zu wählen war [13].

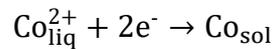
Wichtig zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang, dass die Arbeitselektrode, auf der Kobalt abgeschieden wird, eine endliche Ausdehnung von in etwa 3×3 mm² besitzt. Damit entspricht die zur Untersuchung stehende Probe nur näherungsweise einem idealen magnetischen Dipol. Verglichen mit dem Pick-up-Spulenradius ist die Ausdehnung allerdings so gering, dass dadurch bezogen auf das gemessene Moment ein relativer Fehler von lediglich $< 1\%$ eingebracht wird, der vernachlässigt werden kann [9].

Die SQUID-Messungen wurden unter Aufsicht von Dr. Stefan Topolovec in Zusammenarbeit mit Prof. Heinz Krenn im Physikinstitut der Universität Graz ausgeführt. Verwendet wurde das dortige MPMS®-XL-7 Magnetometer (Quantum Design Inc., San Diego, CA, USA), welches in der Lage ist, für Magnetfelder im Bereich zwischen ± 2500 Oe magnetische Momente bis

zu einer Auflösungsgrenze von $1 \cdot 10^{-8}$ emu und für Felder im Bereich bis ± 70.000 Oe magnetische Momente bis zu $6 \cdot 10^{-8}$ emu zu detektieren² [9].

2.2 Abscheidung von Metallen

Die elektrochemische Abscheidung von Kobalt, wie sie in dieser Arbeit zum Erhalt dünner Filme durchgeführt wurde, entspricht der Reduktion von Kobaltionen (Co^{2+}), welche sich im Elektrolyten in Lösung befinden. Diese Reaktion ist mit einem Elektronenübergang aus der Elektrode verbunden. Sie ist Teil einer Redoxreaktion, die Reaktionsgleichung dieser Reduktionsteilreaktion lautet:



Wirft man einen Blick auf den Strom zur AE, welcher mit einer solchen Abscheidungsreaktion einhergeht, ist dieser idealerweise von der Überspannung, also dem jeweiligen Potential der AE bezogen auf das Potential des Reaktionsgleichgewichts, sowie der Geschwindigkeit der Elektronentransferreaktion abhängig. Beachtet man weiterhin, dass durch eine hohe Überspannung die Abscheidungsrate unter Umständen höher ist als die Diffusionsrate der jeweiligen Spezies hin zur AE, wird die Region um die AE bezüglich dieser Ionensorte entvölkert. Als Konsequenz sinkt die Abscheidungsrate. Man spricht von einer *kinetischen Hemmung* der Reaktion. Für die Abscheidung von Kobalt, wie sie in dieser Arbeit mit einer vergleichsweise niedrigen Vorschubgeschwindigkeit hin zu nur kleinen Überspannungen (entsprechend der Abscheidung einer sehr geringen Menge an Kobalt) durchgeführt wurde, ist keine kinetische Hemmung der Reaktion zu erwarten ([7], [14]).

² $1 \text{ Oe} = \frac{1000 \text{ A}}{4\pi \text{ m}}$ [12]

2.3 Magnetische Eigenschaften von Materie

2.3.1 Das magnetische Moment

Das magnetische Moment \vec{m} eines Systems makroskopischer Dimension ist eine der grundlegendsten Größen zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von Materie. Es stellt ein Maß für die Stärke eines magnetischen Dipols und damit für die Kraftwirkung auf einen solchen in einem externen Magnetfeld dar. Wegen der Nicht-Existenz magnetischer Monopole ist die Überlagerung der magnetischen Momente der kleinsten Einheiten eines Systems zudem grundlegender Erzeuger magnetischer Felder [15].

Das magnetische Moment der kleinsten Einheiten ist dabei eng verbunden mit dem Drehimpuls geladener Teilchen. Ähnlich dem Fall einer Leiterschleife auf makroskopischer Ebene, in welcher ein Kreisstrom ein magnetisches Feld erzeugt, ist mit dem Drehimpuls der Elektronen/der Elektronenhülle auf atomarer Ebene ein magnetisches Moment verbunden. Der Drehimpuls eines Elektrons/der gesamten Elektronenhülle setzt sich auf dieser Ebene aus zwei Beiträgen, dem Spin- und dem Bahnanteil zusammen. Bedingt durch die Quantisierung des Drehimpulses in Form von (halbzahligen) Vielfachen von \hbar taucht dabei auch das magnetische Moment nur in quantisierter Form auf. Das sogenannte Bohrsche Magneton μ_B definiert man als den Betrag jenes magnetischen Moments, das ein Elektron ohne Berücksichtigung des Spins mit Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 1$ erzeugt. Es besitzt einen Wert von $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}}$. Nimmt man den Spindrehimpuls des Elektrons hinzu, trägt dieser betragsmäßig ebenfalls ein Moment von nahezu μ_B bei [16].

Erwähnt werden muss in diesem Zusammenhang, dass das magnetische Moment der Atome \vec{m}_{Atom} eines Materials eine intrinsische Eigenschaft ist, die sich nicht ändert, soweit die Anordnung der Atome bzw. deren Bindungszustand innerhalb des Systems nicht variiert wird. Das makroskopische magnetische Moment eines Systems hingegen kann als Überlagerung atomarer magnetischen Momente zufälliger Ausrichtung durchaus den Wert null besitzen. Die Richtungsabhängigkeit des magnetischen Moments wird in den folgenden Beschreibungen, soweit nicht unbedingt erforderlich, nicht mehr explizit angegeben

2.3.2 Verschiedene Arten von Magnetismus

Für Festkörper taucht Magnetismus in verschiedenen Formen auf, die hinsichtlich ihres Verhaltens in einem (inhomogenen) äußeren Feld unterschieden werden können. Die Beschreibungen folgen im Wesentlichen [17].

Besitzen die kleinsten Bauteile eine Elektronenkonfiguration mit nicht verschwindendem Gesamtdrehimpuls, weisen diese ein damit verbundenes magnetisches Moment auf. Ist für die Ausrichtung der magnetischen Momente ausschließlich ein externes magnetisches Feld verantwortlich, bezeichnet man diese Stoffe als *paramagnetisch*. Das externe Magnetfeld wird in solchen Stoffen verstärkt.

Ist für die Ausrichtung der atomaren magnetischen Momente neben dem äußeren Feld auch eine Wechselwirkung mit umliegenden Atomen verantwortlich, handelt es sich um *ferromagnetische* (oder auch ferri- bzw. antiferromagnetische) Stoffe. Die besagte Wechselwirkung ist die Austauschwechselwirkung welche, obwohl sie in ihrer einfachsten Form über einen Spin-Spin-Hamiltonian beschrieben werden kann, keine direkte Wechselwirkung der Spins zur Ursache [15]. Als Reaktion auf ein externes magnetisches Feld zeigen diese Stoffe ein meist weit höheres magnetisches Moment als paramagnetische Stoffe bei gleichen Feldern.

Diamagnetismus schließlich ist eine Eigenschaft aller Materie. Der Einfluss eines externen Magnetfeldes auf die Elektronendichteverteilung eines Atoms macht sich als induziertes Moment bemerkbar, welches in jedem Fall entgegengesetzt zum externen Magnetfeld orientiert ist. Ist der Gesamtdrehimpuls der kleinsten Bausteine null, wird das induzierte Moment nicht von paramagnetischem oder ferromagnetischem Verhalten überdeckt und Diamagnetismus sichtbar.

Für jede Art dieser magnetischen Erscheinungen lässt sich der Ursprung gemäß des zur Beschreibung geeigneten statistischen Modells in zwei Anteile unterteilen: Der *Magnetismus quasigebundener Elektronen* wird durch quasigebundene Elektronen an den Gitterplätzen eines Metallgitters verursacht und kann wegen dem geringen Überlapp gebundener Elektronen mittels der Boltzmann-Statistik beschrieben werden. Der *Magnetismus quasifreier Elektronen* wird hingegen durch die Leitungselektronen verursacht und muss mittels der Fermi-Statistik beschrieben werden. Naturgemäß werden die Beiträge des Magnetismus der Leitungselektronen im Fall von Metallen stark ausgeprägt sein, die Beiträge des Magnetismus quasigebundener Elektronen bei Isolatoren.

Die ferromagnetischen Eigenschaften von Kobalt, Nickel und Eisen beispielsweise sind eine Zwischenform des Ferromagnetismus lokalisierter Momente und des Bandmagnetismus [15].

2.3.3 Magnetische Hysterese

Als *Hysterese* bezeichnet man grundsätzlich die Abhängigkeit des aktuellen Zustands eines (physikalischen) Systems von seiner Geschichte ([17], [38]).

Angewandt auf ein System bestehend aus ferromagnetischem Material beobachtet man als Reaktion auf die Variation eines externen magnetischen Feldes H eine Hysterese des magnetischen Moments m (siehe Abbildung 3). Die Atome von Materialien dieser Art weisen eine Elektronenkonfiguration auf, die ein nicht verschwindendes magnetisches Moment m_{Atom} besitzen. Ein solches System weist im feldlosen Zustand als Kompromiss zwischen der kurzreichweitig aber starken Austauschwechselwirkung, welche eine Parallelstellung dieser Momente induziert, und dem Bestreben, das makroskopische Moment des Systems zu minimieren, eine Domänenstruktur bestehend aus homogen magnetisierten Bereichen auf, die vorerst kein externes magnetisches Feld erzeugen. Das System ist nicht-magnetisch.

Durch den Einfluss eines externen magnetischen Feldes wird durch Wandverschiebungen und Rotationen des magnetischen Moments innerhalb dieser Bereiche ein zunehmend größerer Teil des Materials in die durch das Feld vorgegebene Vorzugsrichtung ausgerichtet. Der Zusammenhang magnetisches Moment m eines solchen Stoffes und dem H-Feld wird als Neukurve (blau) bezeichnet. Für hohe Feldstärken wird der Ausrichtung aller atomaren magnetischen Momente entsprechend ein Sättigungswert m_S erreicht. Im Sättigungszustand sind idealerweise alle atomaren magnetischen Momente in die vom externen Feld ausgezeichnete Richtung orientiert [15]. Kennt man die Anzahl der Atome eines Systems, lässt sich daraus das magnetische Moment pro Atom m_{Atom} abschätzen.

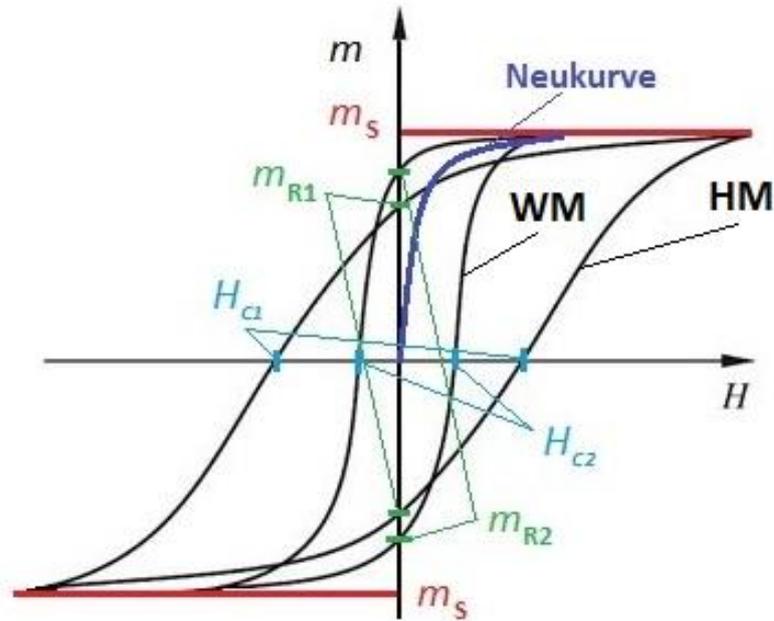


Abbildung 3: Hysterese des magnetischen Moments eines hartmagnetischen Stoffes (HM, Koerzitivfeldstärke H_{C1} , Remanenz m_{R1}) und eines weichmagnetischen Stoffes (WM, Koerzitivfeldstärke H_{C2} , Remanenz m_{R2}) mit gleichem Sättigungsmoment m_s (rote Linie). In Blau: Neukurve des weichmagnetischen Stoffes

Reduziert man ausgehend vom Sättigungszustand die magnetische Feldstärke, wird die Ausrichtung zu einem mehr oder weniger großen Teil *bis in den feldlosen Zustand* beibehalten. Das System in diesem Zustand bezeichnet man als magnetisiert. Das verbleibende Moment im feldlosen Zustand bezeichnet man als Remanenz (oder Restmoment) m_R . Das Feld, welches nötig ist, um das Material ausgehend von seinem Sättigungszustand wieder vollkommen zu demagnetisieren, wird als Koerzitivfeldstärke H_C bezeichnet. Auf Basis von H_C , das bei gleichem Sättigungsmoment in direktem Zusammenhang mit der von der Hysteresekurve umschlossenen Fläche steht, lässt sich eine Einteilung der Stoffe in hart- und weichmagnetisch treffen ([17], [18]). Als hartmagnetisch bezeichnet man im Allgemeinen Stoffe, die eine Koerzitivfeldstärke von mehr als 12,5 Oe aufweisen. Deutlich sichtbar erreicht der hartmagnetische Stoff die Sättigung bei weit höheren Feldstärken, als der weichmagnetische Stoff. Die umschlossene Fläche entspricht dabei jeweils den energetischen Verlusten, die durch das Ummagnetisieren entstehen.

Neben diesen direkt aus dem Hm -Diagramm ablesbaren Größen ist das Verhältnis des Restmoments zum Sättigungsmoment eine zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften eines Stoffes wichtige Größe. Es stellt das Bestreben dar, das magnetische Moment in die vom äußeren Feld vorgegebene Richtung zu stabilisieren. Dieses Verhältnis ist direkt Konsequenz

der sogenannten Anisotropie eines Stoffes. Diese Größe soll im nächsten Punkt näher beleuchtet werden.

2.3.4 Magnetische Anisotropie

Die Ausrichtung des magnetischen Moments bzw. der atomaren magnetischen Momente ist im Falle einer Kristallstruktur für manche Richtungen energetisch günstiger als für andere. Als Konsequenz wird sich das magnetische Moment bevorzugt in diese sogenannte „*leichte Richtung*“ (oder leichten Richtungen) ausrichten, um auf diesem Wege seine Anisotropieenergie zu minimieren [15]. Die gesamte Anisotropieenergie eines Stoffes setzt sich aus einer Reihe unterschiedlicher Beiträgen zusammen, die je nach Art des Systems von mehr oder weniger großer Bedeutung sind.

Anstatt der Energie ist es üblich, die Anisotropieenergiedichte ε_A als Funktion der Richtungskosinus in Form der Winkel (α, β, γ) oder auch in Kugelkoordinaten (φ, θ) anzugeben. Die Proportionalitätskonstanten werden als Anisotropiekonstanten K_i bezeichnet. Die Anisotropieenergiedichte berechnet sich daraus wie folgt [15]:

$$\varepsilon_A(\varphi, \theta) = \sum_i K_i \alpha(\varphi, \theta)$$

Kennt man die einzelnen Beiträge zur Anisotropieenergiedichte, lässt sich die Richtung minimaler Energie aus der Untersuchungen der ersten und zweiten Ableitung der Energiedichte berechnen. In Abbildung 4 wurde der einfache Fall einer 2D-Anisotropieenergiedichte der Form $\varepsilon_A = K_1 \sin^2 \varphi$ graphisch dargestellt. Durch die roten Pfeile wird die Richtung minimaler Energie gekennzeichnet:

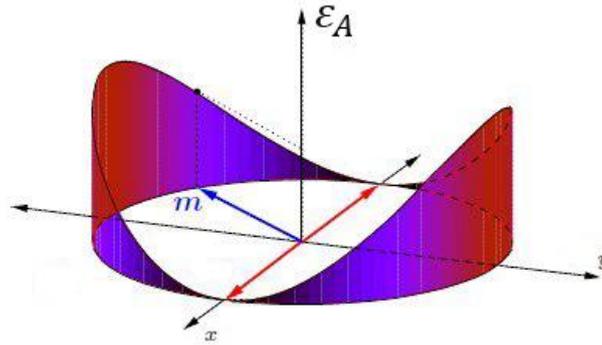


Abbildung 4 [19]: Graphische Darstellung der Anisotropieenergiedichte ϵ_A der Form $\epsilon_A = K_1 \sin^2 \varphi$. Die roten Pfeile markieren die Richtung minimaler Energie.

Die Beiträge der Anisotropieenergiedichte besitzen unterschiedliche physikalische Ursachen. Die folgende Beschreibung der Unterteilung der einzelnen Beiträge folgt im Wesentlichen ([20], [33]) und enthält Angaben schon in Bezug auf einen dünnen Kobaltfilm mit hexagonaler Kristallstruktur (c-Achse ([0001]) senkrecht zur Substratoberfläche):

- Magnetokristalliner Beitrag: Diese Komponente hat seine Ursache in der Wechselwirkung des Spinnmoments mit dem Magnetfeld, welches durch die Bahnbewegung der Elektronen selbst erzeugt wird. Da die Bewegung, soweit davon auf Quantenebene die Sprache sein kann, in den Ionenrümpfen der Atome stattfindet, deren Gestalt vom Kristallgitter bestimmt wird, koppelt die Ausrichtung der Spins an das Kristallgitter.

Die magnetokristalline Anisotropie lässt sich in einen Volumenbeitrag ϵ_{Vmk} und einen Oberflächenbeitrag ϵ_{Omk} unterteilen. Der Beitrag zur Anisotropie je Atom an der Oberfläche ist in den meisten Fällen weit größer, als der Volumenbeitrag. Aufgrund einer geringeren Koordinationszahl dieser Atome verglichen mit jener der Bulk-Atome und der damit unterschiedlichen Gestalt der Elektronendichteverteilung bevorzugen diese Atome zudem eine unter Umständen unterschiedliche Ausrichtung des magnetischen Moments.

Wichtig ist dieser Beitrag natürlicherweise für dünne Filme, da in diesem Fall der überragende Teil der Atome an der Oberfläche liegt. Der Beitrag der Oberflächenanisotropie steigt aufgrund dessen grob mit $\frac{1}{d_{Co}}$ [21]. Für Bulk-Co ist der Einfluss der Oberflächenanisotropie naturgemäß klein. Durch die in diesem Fall

maßgebliche Volumenanisotropie wird eine Ausrichtung entlang der c-Achse bevorzugt.

- Magnetoelastischer Beitrag: Dieser Beitrag beschreibt den Einfluss etwaiger Gitterdeformationen auf die Vorzugsrichtung des magnetischen Moments und wird im Folgenden mit ε_{me} bezeichnet.
- Die Formanisotropie ist Folge der langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Zwecks Energieminimierung richten sich die atomaren Dipole so aus, dass das äußere Streufeld minimiert wird. Im Fall dünner Filme wird damit in jedem Fall eine in-plane-Orientierung bevorzugt. Der Beitrag wird im Folgenden mit ε_f bezeichnet.
- Zeemann-Beitrag: Dieser beschreibt den Beitrag zur Anisotropieenergie, die ein magnetisierter Körper in Abhängigkeit seiner Ausrichtung zu einem externen magnetischen Feld gewinnt. Sie wird im Folgenden mit ε_z bezeichnet.

Die gesamte Anisotropieenergiedichte setzt sich aus all diesen Beiträgen zusammen:

$$\varepsilon_A = \varepsilon_{vmk} + \varepsilon_{omk} + \varepsilon_{me} + \varepsilon_f + \varepsilon_z$$

Sind die funktionellen Zusammenhänge aller Beiträge bekannt, lässt sich daraus direkt die Vorzugsrichtung des magnetischen Moments eines Systems ermitteln. Der Quotient $\frac{m_R}{m_S}$ ist ein Maß für das Bestreben, eine bestimmte Ausrichtung des magnetischen Moments zu stabilisieren (2.3.3). Die Information über diese bevorzugten Richtungen ist zur Gänze in ε_A enthalten. Verändert ε_{omk} im Bereich dünner Filme beispielsweise durch seine Abhängigkeit von der Schichtdicke seinen Wert, besteht die Möglichkeit, dass durch die damit einhergehende Variation von ε_A ab einer bestimmten Schichtdicken ein anderes Set von leichten Richtungen energetisch günstig wird. Man spricht von einem Spinreorientierungsübergang, welcher sich direkt in der Gestalt der Hysteresekurven und damit im Wert von $\frac{m_R}{m_S}$ niederschlägt.

3 Versuchsdurchführung und Instrumentarium

3.1 Zellenbau

In diesem Abschnitt soll die Vorgehensweise zum Bau elektrochemischer Zellen beschrieben werden, welche die in-situ Abscheidung ultradünner Kobaltschichten in der SQUID-Apparatur ermöglichen. Das spezielle Zelldesign wurde von T. Traußnig ([3], [21]) während seines Doktoratsstudium eingeführt und von S. Topolovec [4] während seines Doktoratsstudium in die in dieser Arbeit verwendete Form weiterentwickelt.

Da innerhalb der SQUID-Apparatur operiert wird und das magnetische Moment von sehr kleinen Mengen an abgeschiedenem Kobalt gemessen werden soll, ergeben sich einige grundlegende Beschränkungen für bzw. Anforderungen an die verwendeten elektrochemischen Zellen. Die Beschreibungen dazu folgen weitestgehend jenen von S. Topolovec in seiner Doktorarbeit [4]:

Hinsichtlich der Verwendung innerhalb der SQUID-Apparatur darf der Durchmesser der Probe den Innendurchmesser des SQUID-Probenraums (9 mm) nicht überschreiten. Zudem befindet sich die Probe während der Messung in einer Heliumatmosphäre mit einem Druck von nur einigen mbar. Aufgrund der Verwendung von flüssigem Elektrolyt ist daher die Vakuumtauglichkeit der Zelle sicherzustellen, die bei Normaldruck versiegelt wird.

Für die Messung des magnetischen Moments einer sehr kleinen Menge an abgeschiedenem Kobalt sollte das Zellensignal an sich so klein wie möglich und hysteresefrei sein. Zum Bau der Zelle sollten daher idealerweise ausschließlich diamagnetische bzw. paramagnetische Materialien verwendet werden. Um das Zellensignal noch weiter zu reduzieren, existiert eine effiziente Vorgehensweise, die sich aus der Verwendung einer Pick-up-Spulenordnung in Form eines Gradiometers 2. Ordnung ergibt: Homogene Bauteile, die sich weit über die Spulenordnung erstrecken, führen, wenn sie innerhalb der Spulen bewegt werden, zu keiner Änderung des magnetischen Flusses. Gleiches gilt für Bauteile, die in angemessener Entfernung zu den Spulen positioniert sind [15].

Diesen Anforderungen und Beschränkungen entsprechend wurden die elektrochemischen Zellen konstruiert: Dem Innendurchmesser des SQUID-Probenraums und der Forderung langer, homogener Bauteile entsprechend wurde ein dünnwandiges, 17,78 cm langes NMR-Röhrchen (505-PS-7, Wilmad-LabGlass, Vineland, NJ, USA) aus Borosilikatglas mit einem

äußeren Durchmesser von 4,96 mm als Behältnis für Elektrolyt und Elektroden gewählt. Diese Röhren weisen eine hohe Homogenität auf und zeigen eine geringe Magnetisierungsantwort. Sind sie zur Gänze mit Elektrolyt angefüllt, führen weder das Behältnis noch der Elektrolyt aufgrund ihrer Länge zu einer maßgeblichen Flussänderung.

Als AE dienen Streifen eines einseitig Au(111)-beschichteten Si(100)-Wafers (9,8 cm x 0,3 cm, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA). Bis auf einen kleinen Ausschnitt mittig auf dem Streifen mit einer Fläche von weniger als $3 \times 3 \text{ mm}^2$ wird die goldbeschichtete Seite mit Epoxidklebstoff (Loctite 1C Hysol, Henkel) umgeben (Abbildung 5a), sodass die Abscheidung nur auf dem unbeschichteten Teil stattfinden kann.



Abbildung 5 [4]: Verschiedene Stadien des Zellenbaus. (a) Vorderseite der Arbeitselektrode, bis auf die Abscheidungsfläche bereits mit Epoxidklebstoff ummantelt. (b) Hinterseite der Arbeitselektrode. Die Gegenelektrode (Golddraht) ist an drei Stellen mit Epoxidklebstoff befestigt. (c) Elektrodenanordnung im NMR-Röhrchen. Die Gegenelektrode (Kohlenstofftuch) ist nur schwer im Bereich der linken schwarzen Markierung zu erkennen. Der Pfropfen zum Verschluss der Zelle wurde bereits eingepasst (d) Mit dem Elektrolyten (CoCl_2 in Ethanol) befüllte Zelle. Die Oberseite wurde vakuumdicht mit Epoxidklebstoff versiegelt.

Die RE (Golddraht, $\varnothing = 0,25 \text{ mm}$, 99,9 %, ChemPur, Karlsruhe, Germany) wird an der Hinterseite des Streifens mit Epoxidklebstoff an drei Stellen befestigt (Abbildung 5b). Als CE wird ein Kohlenstofftuch ($6 \times 3 \text{ mm}^2$) verwendet, welches über dem oberen Ende der AE angebracht wird. AE und CE wurden mit Golddraht kontaktiert und die Kontaktdrähte, um eine Abscheidung von Kobalt während des Betriebs Zelle zu verhindern, mit Polyethylenschläuchen passenden Durchmessers ummantelt. Auch der obere Teil der RE wurde mit einem Polyethylenschlauch umgeben, um elektrischen Kontakt zu anderen Teilen der Elektrodenanordnung zu verhindern.

Die Zellenanordnung wurde in einem Ultraschallbad in Ethanol (99.9%, AustrAlco, Spillern, Austria) für 15 min gereinigt und anschließend in ein NMR-Röhrchen, welches bis knapp unter den Rand mit dem Elektrolyten angefüllt wurde, gegeben (Abbildung 5d). Die Kontaktdrähte der drei Goldelektroden wurden durch Bohrungen entsprechender Größe eines PTFE-Pfropfens geführt und das Röhrchen mit Epoxidklebstoff versiegelt. Um sicherzustellen, dass die Versiegelung vakuumdicht ist, wurde der Epoxidklebstoff mit einem Föhn erwärmt, worauf hin dieser auch zwischen Pfropfen und Zellenwand eindringt. Als Elektrolyt wurde 0,2 M CoCl_2 (kristallwasserfrei $\geq 98\%$, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA) in Ethanol (99,9 %, AustrAlco, Spillern, Austria) verwendet.

In folgender Abbildung 6 ist die Zelle schematisch dargestellt.

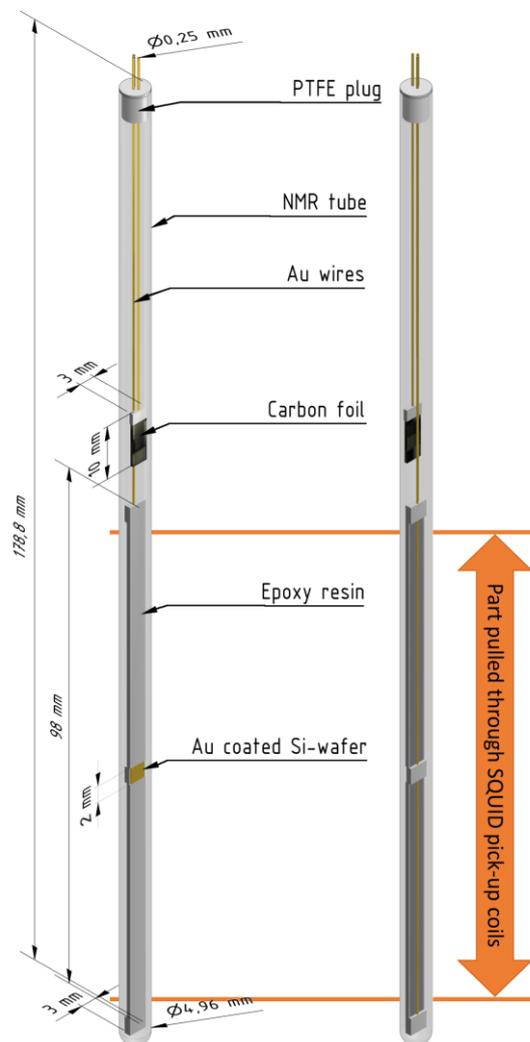


Abbildung 6 [4]: Schematische Darstellung (Vorder- und Rückseite) des Zellendesigns für die in-situ Abscheidung von ultradünnen Kobaltschichten im SQUID. Die drei Elektroden sind jeweils mit Golddraht kontaktiert. Jener Teil der AE, der nicht mit Epoxidklebstoff bedeckt wurde, stellt die Abscheidungsfläche dar. Als RE dient ein an der Hinterseite des Wafers geführter Golddraht. Als CE wird ein nanoporöses Kohlestofftuch verwendet. Jener Teil des Probenröhrchens, der durch die Pick-up-Spulenordnung bewegt wird, wurde mit einem orangenen Pfeil gekennzeichnet. Elektrolyt und Polyethylenschläuche zur Isolation der Golddrähte sind nicht abgebildet.

Den oben genannten Anforderungen entsprechend ist die Zelle vor allem in jenem Bereich, der durch die Pick-up-Spulen gezogen wird (Abbildung 6, oranger Pfeil), von der Konstruktion her homogen und zu höchst symmetrisch. Bezogen auf die Bauweise asymmetrische Bauteile, wie die AE, weisen einen angemessenen Abstand zu diesem Teil auf und sollten damit einen nur minimalen Einfluss auf das Messsignal zeigen.

Idealerweise sollte damit ausschließlich das Signal des abgeschiedenen Kobalts auf jenem nicht mit Epoxidklebstoff bedeckten Teil der AE gemessen werden. Aufgrund von Inhomogenitäten beispielsweise der Verteilung des Epoxidklebstoffs auf der AE oder einer nicht zur Gänze symmetrischen Ausrichtung der AE innerhalb des NMR-Röhrchens ist zu erwarten, dass trotz der getroffenen Maßnahmen für die Zelle ohne abgeschiedenes Kobalt ein kleines Signal zu messen ist. Im folgenden Abschnitt 3.2 wird dahingehend eine Prozedur beschrieben, wie das Zellensignal sehr effektiv eliminiert werden kann.

3.2 Korrektur des Messzellenbeitrags

Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, werden bei einer SQUID-Messung an einer Probe immerzu 64 Spannungsmesswerten auf einer Länge von 6 cm ausgegeben. Soweit es sich um eine zumindest annähernd punktförmige Probe handelt, die durch die Pick-up-Spulenordnung bewegt wird, kann durch den Vergleich mit der Regressionsfunktion das magnetische Moment der Probe ermittelt werden. Die Gesamtheit dieser 64 Datenpunkte wird hier und im Folgenden unabhängig von der Art der Probe (z.B. magnetischer Punktdipol, elektrochemische Zelle...) und von etwaigen (äußeren) Einflussfaktoren auf die Messung (z.B. Magnetfeld, Temperatur...) als *(Roh-)Datensatz* bezeichnet, soweit im Speziellen Bezug genommen werden soll auf etwaige Effekte auf der Ebene der Datenpunkte. Steht eine Beschreibung von Effekten auf Ebene der Datenpunkte nicht im Vordergrund, wird die Gesamtheit der Datenpunkte eines Datensatzes als *Signal* der Probe bezeichnet.

In dieser Arbeit werden einerseits Signale von elektrochemischen Zellen diskutiert, in welchen in-situ Kobalt auf der Arbeitselektrode abgeschieden wurde. Diese Signale werden, wiederum unabhängig von etwaigen Einflussfaktoren, hier und im Folgenden als *Signal der Zelle mit Co* bezeichnet. Entsprechend wird das Signal elektrochemischer Zellen, in welchen kein Kobalt abgeschieden wurde, hier und im Folgenden als *(Mess-)Zellensignal/(Mess-)Zellenbeitrag* bezeichnet.

Obleich das Messzellensignal an sich aufgrund des symmetrisch-länglichen Designs sowie der Verwendung ausschließlich diamagnetischer Materialien zum Bau der Zelle auf ein Minimum reduziert sein sollte, ist bei einer Messung des Signals der Zelle mit Co in jedem Fall eine Korrektur hinsichtlich des Messzellenbeitrags durchzuführen. Diese Notwendigkeit ergibt sich aus der Tatsache, dass im Zuge dieser Arbeit die Abscheidung kleinster Kobaltmengen durchgeführt wurde, deren magnetisches Moment in der Größenordnung des Restmoments der Zelle selbst liegt oder sogar kleiner ist.

In der folgenden Abbildung 7 links sind beispielhaft das Messzellensignal $U_{Zelle}(z)$ (helleres Blau) und das Signal der Messzelle mit Co $U_{Zelle+Co}(z)$ (dunkelblau) dargestellt. Da beide Signale im Allgemeinen nicht jenem eines idealen Dipols (Abbildung 2 rechts) entsprechen müssen und dies in diesem Beispiel auch nicht im Mindesten der Fall ist, scheidet eine Regression beider Signale durch die in 2.1.2 beschriebene Funktion $U(z)$ und Subtraktion der aus dem Regressionsparametern P_1 errechenbaren magnetischen Momente von Zelle mit und ohne Co aus ([22], [34]).

Anstatt dessen wird auf Ebene der Datenpunkte das Signal ausschließlich des abgeschiedenen Kobalts $U_{Co}(z)$ durch punktweise Subtraktion von $U_{Zelle}(z)$ und $U_{Zelle+Co}(z)$ ermittelt [22], d.h.: $U_{Co}(z) = U_{Zelle+Co}(z) - U_{Zelle}(z)$. Diese Vorgehensweise wird hier und im Folgenden als *Korrektur des Messzellenbeitrags/Messzellensignals* bezeichnet. Das sich ergebende Signal ist ebenfalls in Abbildung 7 links dargestellt (grün) und, da es eine vergleichsmäßig weit kleinere Amplitude besitzt, rechts noch einmal vergrößert. Erwähnt werden muss in diesem Zusammenhang, dass ein auf diese Weise erhaltenes Signal, welches einem weit größerem „Hintergrundsignal“ überlagert ist und durch Subtraktion des reinen Hintergrundsignals ermittelt werden muss, natürlicherweise ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis besitzt.

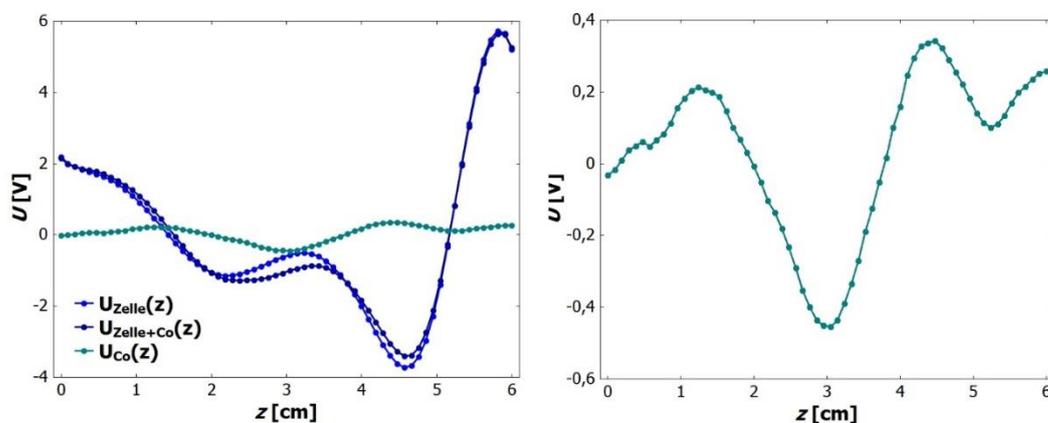


Abbildung 7: Links: Beispielhaftes Messzellensignal und Messzellensignal mit Co (helles und dunkles Blau) für eine elektrochemische Zelle bei einem Magnetfeld von 4000 Oe sowie das durch Subtraktion erhaltene, reine Co-Signal. Rechts: Vergrößerte Darstellung des reinen Co-Signals aus der rechten Graphik.

Da als Regressionsfunktion jenes Signals, welches ein *punktförmiger* magnetischer Dipol erzeugt, verwendet wird, stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, in wie weit die Anwendung dieser Regressionsfunktion auf ein Signal gerechtfertigt ist, welches von magnetischem Material erzeugt wird, das auf einer Fläche *endlicher* Größe abgeschieden wurde. Soweit die Abscheidungsfläche klein ist im Vergleich zum Pick-up-Spulenradius, kann der Regressionsalgorithmus ohne weitere Korrekturen mit dieser Funktion ausgeführt werden (siehe 2.1.2).

Erwähnt werden muss, dass $U_{\text{Zelle+Co}}(z)$ und $U_{\text{Zelle}}(z)$ unter den gleichen Bedingungen aufzunehmen sind. Das meint in Hinsicht auf die Hysteresemessungen also vor allem bei gleichem externen Magnetfeld.

3.3 Aufnahme von CVs und simultane SQUID-Messungen

In diesem Abschnitt soll die Vorgehensweise zur Ausführung cyclovoltammographischer Messungen innerhalb des SQUIDs und nachfolgender bzw. simultaner Aufnahme von SQUID-Datensätzen zur späteren Berechnung des magnetischen Moments beschrieben werden.

3.3.1 Einbau der Probe in die SQUID-Apparatur und Vorbereitung der Messungen

Nach einer generellen Überprüfung der Funktionstüchtigkeit der elektrochemischen Zellen mittels eines Multimeters werden diese in einem ersten Schritt in die SQUID-Apparatur eingebaut und mit der üblichen Kunststoffumhüllung umgeben. Arbeitselektrode und Gegenelektrode werden zu diesem Zweck mit den Steckplätzen eines modifizierten Probenstabs verbunden, der speziell für in-situ cyclovoltammographische Messungen konstruiert wurde. Die Referenzelektrode wird unter Verwendung der metallenen Umhüllung des Probenstabs selbst kontaktiert. Schließlich wird eine Verbindung der drei Elektroden zu einem Potentiostaten in der Nähe der SQUID-Apparatur hergestellt.

Wichtig zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang, dass die erforderliche Standardprozedur zur Ermittlung der Mittelposition der Zelle innerhalb der Pick-up-Spulenordnung (vertikale Zentrierung) nicht ausgeführt werden konnte, da die elektrochemische Zelle nicht notwendigerweise das Signal eines magnetischen Punktdipols aufweist (siehe Abbildung 7) und

somit keinen Aufschluss über die exakte Position der Arbeitselektrode gibt. Um Messungen trotzdem gesichert im Bereich der Arbeitselektrode durchzuführen, wurden im Zuge einer Kalibrationsmessung mit einer Bleikugel die exakten Maße des Probenstabs bestimmt und darauf basierend durch eine Vermessung des Probenstabs mit eingebauter Zelle ex-situ die Mittelposition der Arbeitselektrode abgeschätzt.

Da die Aufnahme einer SQUID-Messung einige Sekunden in Anspruch nimmt, wurde für alle simultan aufgenommenen cyclovoltammographischen Messungen eine vergleichsweise kleine Vorschubgeschwindigkeit von $0,5 \frac{mV}{s}$ gewählt, um sicherzugehen, dass im Zuge einer eventuellen Abscheidungs- bzw. Auflösungsreaktion das magnetische Moment während einer Messung sich nicht zu sehr ändert. Sämtliche Potentiale der Messungen werden auf eine RE-Elektrode in Form eines Golddrahts angegeben. Als Quasireferenzelektrode weist dieser ein Potential von in etwa +100 mV [4] gemessen gegen eine Standard-Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M KCl) auf. Die Temperatur während der Messungen betrug immerzu 300 K.

3.3.2 In-situ Co-Abscheidung und simultane Aufnahme von SQUID-Messungen

Untersucht wurden insgesamt drei elektrochemische Zellen, wobei diese hier und im Folgenden formal als Zelle 1, Zelle 2 und Zelle 3 bezeichnet werden. Definierende Eigenschaften dieser Zellenummerierung ergeben sich aus den weiteren Beschreibungen dieses Abschnitts.

3.3.2.1 Durchführung von Messungen zwischen den Hysteresen

Ein zu Zwecken der Abscheidung einer Menge an Kobalt aufgenommenes CV ist in der folgenden Abbildung 8 beispielhaft dargestellt. Es zeigt die typische Form eines CVs zur Kobaltabscheidung bzw. Kobaltauflösung ([20], [23]). An auf diese Weise abgeschiedenem Kobalt werden im weiteren Verlauf Hysterese-messungen durchgeführt.

Dem Wunsch einer zunehmenden Menge an abgeschiedenem Material entsprechend, wurde das untere Umkehrpotential (U_{low}) für jeden Messzyklus bei etwas höheren kathodischen Potentialen gewählt. U_{low} selbst liegt dabei jeweils inmitten des Co-Abscheidungspeaks. Nach Durchlaufen des Umkehrpotentials wird die Aufnahme in etwa 250 mV vom Umkehrpunkt entfernt unterbrochen und das dortige Potential (U_{stop}) gehalten.

Bei diesem Haltepotential befindet sich die Elektrode mit einer nun abgeschiedenen Menge an Kobalt idealerweise im Gleichgewicht mit dem Elektrolyten, d.h., es wird weder weiteres Kobalt abgeschieden noch bereits abgeschiedenes Kobalt wieder aufgelöst. Während dieses Abscheidungsprozesses wurde für das externe Magnetfeld in jedem Fall ein konstanter Wert von 4000 Oe gewählt und kontinuierlich Messungen des magnetischen Moments der Zelle durchgeführt.

An der auf diese Weise abgeschiedene Menge an Kobalt wurde im weiteren Verlauf Hysteresemessungen durchgeführt. Nach deren Beendigung wurde das Magnetfeld wiederum auf einen konstanten Wert von 4000 Oe gesetzt und die Aufnahme des CVs in anodischer Richtung hin zu steigenden Potentialen fortgesetzt. Es folgt die Auflösungsreaktion, welche ebenfalls als Peak im CV sichtbar wird. Auch während dieser Prozedur werden ständig Messungen des magnetischen Moments der Zelle durchgeführt. Nach Durchlaufen des oberen Umkehrpotentials (U_{up}) beginnt ein neuer Abscheidungszyklus. Die Wahl von U_{up} betreffend muss sichergestellt sein, dass die Auflösungsreaktion zur Gänze beendet ist.

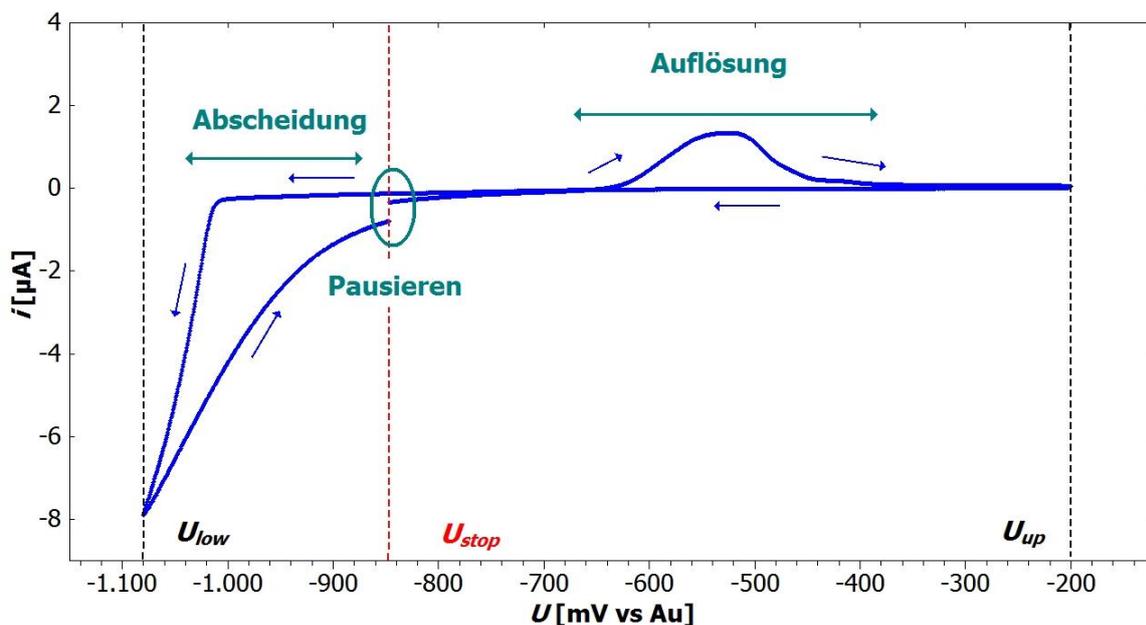


Abbildung 8: Zum Zweck der Kobaltabscheidung aufgenommenes CV (blau). Die Umlaufrichtung ist mit blauen Pfeilen gekennzeichnet, die Abscheidungs- und Auflösungsreaktion mit grünen Pfeilen. Die entsprechenden Umkehrpotentiale sind U_{low} und U_{up} . Das Potential, für welches das CV zur Durchführung von Hysteresemessungen am abgeschiedenen Kobalt unterbrochen wird, ist U_{stop} . Die Daten entstammen der Aufnahme eines CVs an Zelle 2 im Zuge eines vierten Abscheidungszyklus (siehe 3.3.2.2, Tabelle 1)

Die so erhaltenen SQUID-Datensätze entsprechen Messungen des magnetischen Moments der elektrochemischen Zellen zwischen der Aufnahme von Hysteresekurven und werden im weiteren Verlauf auch dementsprechend als „*Messungen zwischen den Hysteresen*“ bezeichnet.

3.3.2.2 Durchführung von Hysteresemessungen

Zur Durchführung einer Hysteresemessung an einer Menge abgeschiedenen Kobalts wird das Potential, wie beschrieben, an einem Punkt zwischen Abscheidungs – und Auflösungsprozess gehalten, was schlicht durch Pausieren der Aufnahme des CVs erreicht wird (siehe Abbildung 8, grüne Ellipse).

Eine Hysteresemessung an sich besteht aus der Aufnahme einer bestimmten Anzahl von Datensätzen des Signals der Zelle mit Co für jedes gewünschte magnetische Feld (siehe dazu Tabelle 1). Wie im vorigen Abschnitt 3.2 beschrieben, ist für den gleichen Satz an magnetischen Feldern das Messzellensignal zu ermitteln, um durch Korrektur ausschließlich das Signal des abgeschiedenen Kobalts zu erhalten. Aus diesem wird zu einem späteren Zeitpunkt das magnetische Moment des Kobalts für das jeweilige Feld berechnet. Zur Aufnahme einer Hysteresekurve im Speziellen müssen Signale der Zelle mit Co für beide Änderungsrichtungen des Magnetfeldes aufgenommen werden, also ein voller Zyklus durchlaufen werden. Wichtig zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang, dass die erforderlichen SQUID-Messungen zur Ermittlung des Messzellenbeitrags für variable Magnetfelder gesammelt *vor* Beginn der Aufnahme jeglicher CVs zur Abscheidung von Kobalt und damit verbundenen Hysteresemessung durchgeführt wurden.

Der Tatsache entsprechend, dass zum Bau der Zellen ausschließlich diamagnetische Materialien verwendet wurden -das heißt insbesondere, dass das magnetische Moment der Messzelle keine Hysterese aufweisen sollte-, wurden in diesem Fall Signale nur für eine Änderungsrichtung des magnetischen Feldes aufgenommen. Auch hier wurde für jede gewählte Feldstärke eine ganze Anzahl an Messungen durchgeführt.

Messungen des Signals der Zelle mit Co (*MCo*) und des Messzellenbeitrags (*MB*) wurden für alle Zellen für Feldstärken von $\pm[4000 \text{ Oe}; 1000 \text{ Oe}]$ jeweils im Abstand von 500 Oe, von $\pm[900 \text{ Oe}; 100 \text{ Oe}]$ jeweils im Abstand von 100 Oe und von $\pm[75 \text{ Oe}; 0 \text{ Oe}]$ im Abstand von 25 Oe durchgeführt. Die Anzahl der Messungen je Feldstärke wird im Folgenden mit *n* bezeichnet.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Parameter zu den Messungen des Zellenbeitrags bzw. der Messzelle mit Co im Zuge der Messungen an jeweils vier unterschiedlichen Mengen i an abgeschiedenem Kobalt MCo_i für die Zellen 1 und 2 zusammengetragen. Die Mengen an abgeschiedenem Kobalt sind für Zelle 1 und 2 unterschiedlich!

Tabelle 1: Parameter zur Hysteresemessung an den jeweiligen abgeschiedenen Co-Mengen für Zelle 1 und 2 und zu den CV-Zyklen, innerhalb derer die Abscheidungs- bzw. Auflösungsreaktion stattfand

$MB \dots$	Messzellensignale
$MCo_i \dots$	Signal der Zelle mit Co, wobei die i -te Menge an Kobalt abgeschieden wurde ($i = [1, 2, 3, 4]$)
$n \dots$	Anzahl der durchgeführten Messungen MB bzw. MCo_i je Magnetfeld
$U_{low} \dots$	Umkehrpotential des kathodischen Halbzyklus zur Abscheidung einer Co-Schicht, an der eine Hysteresemessung durchgeführt werden soll [mV vs Au]
$U_{up} \dots$	Umkehrpotential im anodischen Halbzyklus nach Auflösung des Co [mV vs Au]
$U_{stop} \dots$	Potential, bei dem das CV zur Durchführung einer Hysteresemessung des bis dahin abgeschiedenen Co unterbrochen wird [mV vs Au]

	MB	MCo_1	MCo_2	MCo_3	MCo_4
Zelle 1					
n	47	30	30	30	30
U_{low}	-	-805	-810	-825	-840
U_{up}	-	0	+100	+100	+100
U_{stop}	-	-595	-590	-590	-590
Zelle 2					
n	45	17	17	13	12
U_{low}	-	-1040	-1050	-1060	-1080
U_{up}	-	0	0	-200	-200
U_{stop}	-	-850	-850	-850	-850

Für Zelle 3 werden zur Diskussion lediglich die Messzellensignale je Feldstärke verwendet. Hierbei wurden je Feldstärke jeweils 10 Messungen durchgeführt.

Als definierendes Merkmal zur Unterscheidung von Zelle 1 und 2 kann die Tatsache gesehen werden, dass das Messzellensignal von Zelle 1 in guter Näherung jenem eines idealen Punktdipols entspricht, welcher auf der Mittelachse des Gradiometers bewegt wird (siehe Abbildung 2, b). Eventuell ist diesem noch ein linearer bzw. konstanter Anteil überlagert. Das Signal von Messzelle 2 besitzt hingegen keinerlei Ähnlichkeit mit jenem eines Punktdipols. Erwähnt werden sollte bezüglich obiger Tabelle 1, dass eine Hysteresemessung, rechnet man die notwendigen Messzellensignale sowie Zellensignale mit C_0 für alle Feldstärken zusammen, im Durchschnitt in etwa 3000 Einzelmessungen beinhaltet, was einer Messzeit von mehr als 18 Stunden entspricht.

4 Datenauswertungsmethoden: Von den SQUID-Rohdatensätzen zum magnetischen Moment des Kobalts

In diesem Kapitel soll die Vorgehensweise beschrieben werden, wie die feldabhängigen magnetischen Momente von den innerhalb der elektrochemischen Zellen 1 und 2 abgeschiedenen Kobaltschichten auf Basis der vom SQUID ausgegebenen Rohdatensätzen ermittelt werden.

Wie in 3.2 dargelegt wurde, müssen dazu in einem ersten Schritt, um das Signal *ausschließlich* des abgeschiedenen Kobalts zu erhalten, die feldspezifischen Rohdatensätze der Messzelle ohne abgeschiedenes Kobalt von jenen der Messzelle mit abgeschiedenem Kobalt subtrahiert werden. Durch Anwendung des in 2.1.2 beschriebenen Regressionsalgorithmus wird in einem zweiten Schritt auf Basis dieser korrigierten Datensätze das feldabhängige magnetische Moment berechnet.

Die Notwendigkeit von Zwischenschritten ergibt sich dabei einerseits aufgrund der Beschaffenheit der Rohdatensätze. Es zeigt sich, dass ein teils großer Prozentsatz der Datensätze als von vorne herein nicht für die weitere Auswertung geeignet erscheint. Um ebendiese zu eliminieren, sind diverse *Auswahlzyklen* durchzuführen.

Da das magnetische Moment des abgeschiedenen Kobalts im Allgemeinen in der Größenordnung jenes der Messzelle liegt oder sogar kleiner ist, sind auf Basis des daraus resultierenden niedrigen Signal-Rausch-Verhältnisses zwecks Abschätzung der Unsicherheit in der Angabe in jedem Fall mehrere Messungen unter gleichen Bedingungen durchzuführen. Daraus wiederum ergibt sich die Notwendigkeit weiterer Zwischenschritte zur *Mittelung* auf der Ebene der Rohdatensätze und/oder der magnetischen Momente.

Beachtet man zudem, dass in einigen Fällen anstatt der gemessenen Rohdatensätze der Messzelle ohne abgeschiedenes Kobalt für jedes gewünschte magnetische Feld *berechnete* Rohdatensätze verwendet werden können, ergibt sich hinsichtlich der Anzahl bzw. der Reihenfolge der erforderlichen Zwischenschritte eine augenscheinlich große Vielfalt an möglichen Wegen, um von den SQUID-Rohdatensätzen zum magnetischen Moment des abgeschiedenen Kobalts zu gelangen.

In den folgenden Abschnitten sollen dahingehend drei verschiedene Methoden vorgestellt werden. Diese unterscheiden sich neben dem Informationsgehalt der berechneten Datenpunkte vor allem im nötigen Rechenaufwand.

In der folgenden Abbildung 9 sind die einzelnen Methoden (dicker schwarzer Rand) aus Gründen der Übersichtlichkeit schematisch in einem Organigramm dargestellt:

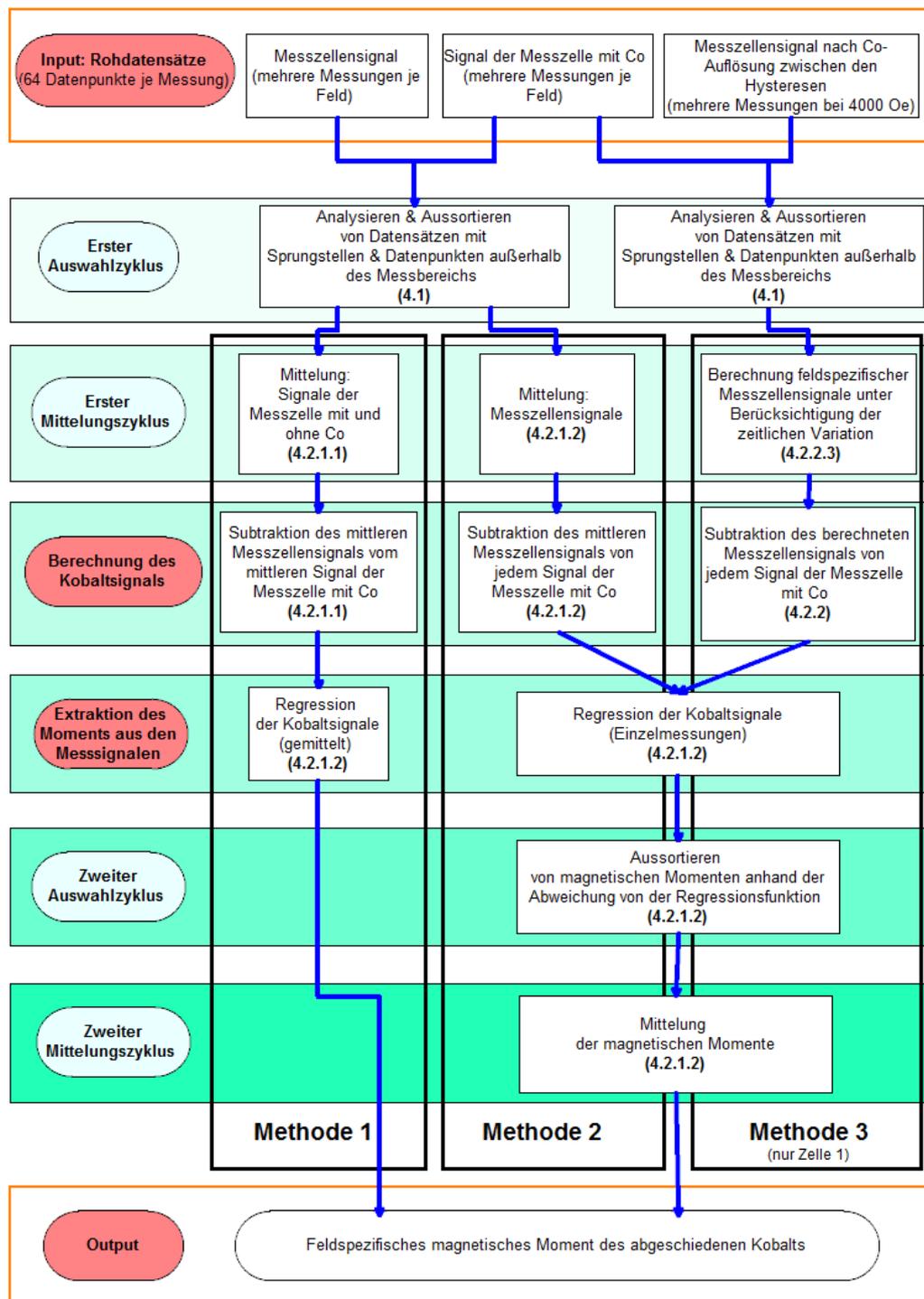
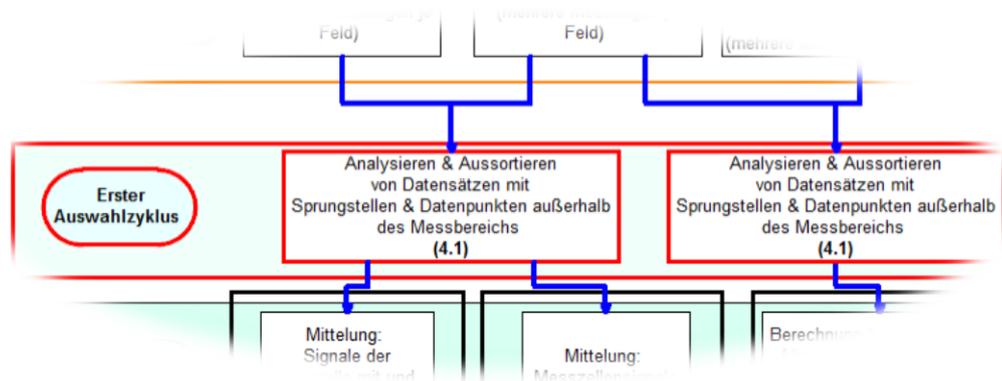


Abbildung 9: Organigramm zu den einzelnen Methoden, welche angewandt wurden, um aus den feldspezifischen SQUID-Rohdatensätzen für die Messzelle ohne und mit abgeschiedenem Kobalt das magnetische Moment ausschließlich des Kobalts zu ermitteln. Die Textfelder in der linken Spalte enthalten die Hauptprozessschritte (rot) und Auswahl- und Mittelungsschritte (blau). Die rechteckigen Textfelder enthalten detaillierte Beschreibungen zu den einzelnen Schritten der Methoden und Verweise auf die folgenden Kapitel. Die Darstellung bezieht sich auf die Berechnung des magnetischen Moments von Kobalt für eine Feldstärke.

4.1 Erster Auswahlzyklus für die SQUID-Rohdatensätze

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der Analyse der Rohdatensätze bezogen auf die Eignung für die weitere Verarbeitung auf dem Weg zur Berechnung des feldabhängigen magnetischen Moments des abgeschiedenen Kobalts dargestellt werden. Auf Basis dieser Analyse wurde ein Auswahlmechanismus entwickelt, dessen programmiertechnische Umsetzung nachfolgend kurz beschrieben werden soll.



Wirft man einen Blick auf die vom SQUID ausgegebenen Rohdatensätze, so scheinen vor allem *Sprungstellen* innerhalb der Datensätze eines der Hauptprobleme zu sein. Diese Sprungstellen besitzen höchstwahrscheinlich eine messtechnische Ursache (siehe 6.2.1) und machen die betroffenen Datensätze für die weitere Auswertung unbrauchbar. Ein erstes Teilziel auf dem Weg zur Bestimmung des feldabhängigen magnetischen Moments des abgeschiedenen Kobalts muss dementsprechend eine Auswahl aller aufgenommenen Datensätze hinsichtlich solcher Charakteristika sein. Zurückbleiben sollen ausschließlich jene Datensätze, für die eine reelle Chance besteht, im späteren Verlauf vernünftige Werte für das magnetische Moment des abgeschiedenen Kobalts zu produzieren. Auch wenn es möglich wäre, eine Auswahl mit vergleichbaren Ergebnissen in einem späteren Stadium des Auswertungsprozesses durchzuführen, empfiehlt es sich aus Gründen einer zeitökonomischen Auswertung, die Auswahl gleich in diesem Stadium durchzuführen, da für die folgenden Prozessschritte ein ungleich größerer Rechenaufwand von Nöten ist.

In den folgenden Abschnitten sollen anhand einiger Beispiele Kriterien für die weitere Verwendbarkeit der vom SQUID ausgegebenen Datensätze erarbeitet werden (4.1.1) und die programmiertechnische Umsetzung dieses *ersten Auswahlzyklus* beschrieben werden (4.1.2).

In Abschnitt 2.1.2 Abbildung 2 b ist das zu erwartende Ausgangssignal zu sehen, welches ein punktförmiger magnetischer Dipol erzeugt, der auf der Mittelachse der Pickup-Spulenordnung des SQUIDs (Gradiometer 2. Ordnung) hin- und her bewegt wird. Eventuell

ist dieses noch überlagert mit einem linearen und/oder konstanten Anteil. Vorerst nur aus Gründen der Anschaulichkeit soll die folgende Diskussion über die Verwendbarkeit von Datensätzen anhand des Messzellensignals von Zelle 1 erfolgen, welches *zufällig* in guter Näherung die Form eines solchen idealisierten Signals besitzt, da in diesem Fall Abweichungen des Signals von der bekannten Signalform besonders augenfällig sind.

4.1.1 Beurteilung der SQUID-Rohdatensätze

Ein SQUID-Rohdatensatz besteht aus Spannungsmesswerten in Abhängigkeit der Position der elektrochemischen Zelle innerhalb der Spulenanordnung, aus welchen man nach einer Korrektur hinsichtlich des reinen Zellensignals unter Verwendung der beschriebenen Regressionsfunktion ausschließlich das magnetische Moment des in-situ abgeschiedenen Kobalts ermitteln möchte. Dem Wesen der Regression entsprechend steigt mit der Anzahl der Regressionsparameter natürlicherweise einerseits die Unsicherheit in deren Bestimmung. Andererseits wird der Regressionsalgorithmus den übergebenen Anfangswerten gegenüber zunehmend sensitiv. Daher erhöhen Abweichungen der Datenpunkte vom idealen Verhalten die Wahrscheinlichkeit eines Fehlschlagens der Regressionsalgorithmus. In den weiteren Beschreibungen wird dementsprechend das Ausmaß der Abweichungen von der idealen Kurvenform als Maß für die *Qualität* eines Datensatzes angesehen. Die hier notwendige Regression mittels einer Funktion abhängig von insgesamt *vier* Parametern kann in diesem Sinne bei mangelnder Qualität der Daten bereits als kritisch betrachtet werden.

Soweit physikalisch begründbar sollte man daher in einem ersten Schritt jene vom SQUID ausgegebenen Datensätze von vornherein verwerfen, für die das Gelingen einer Regression grundsätzlich ausgeschlossen ist. Neben einem ohne Bedenken verwertbaren Datensatz sind in der folgenden Abbildung 10 zwei Fälle zu betrachten, in welchen offensichtlich über eine weitere Verwendung diskutiert werden muss. Zu erwähnen ist hierbei, dass die in Abbildung 10 gezeigten Datensätze im Abstand von jeweils *nur wenigen Messungen* und *unter gleichen Bedingungen*, d.h. bei einem Magnetfeld von 4000 Oe und ohne abgeschiedenes Kobalt, aufgenommen wurden.

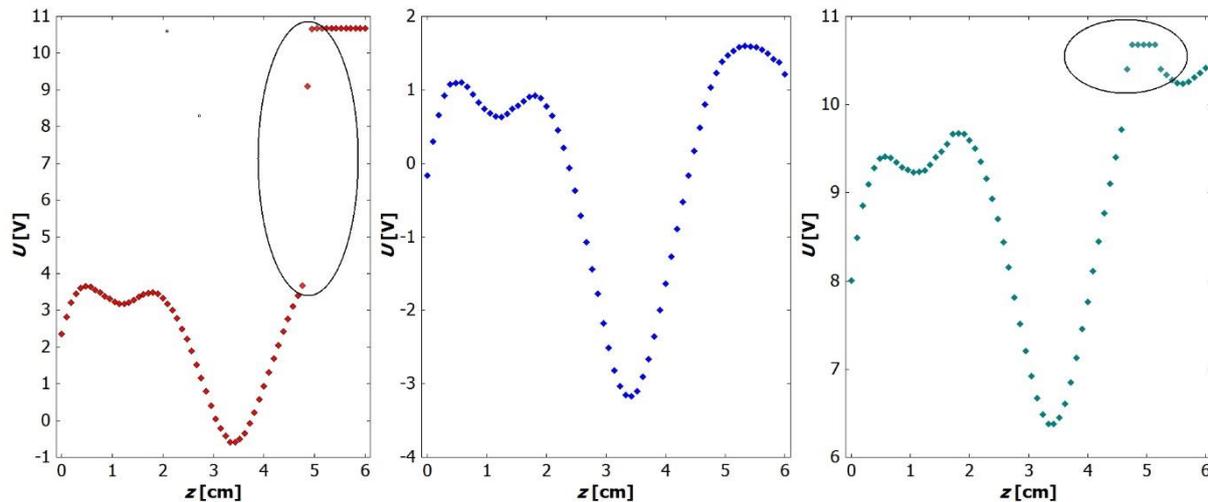


Abbildung 10: Darstellung der Datensätze dreier aufeinanderfolgender Messungen an derselben Zelle unter gleichen Bedingungen (Magnetfeld: 4000 Oe), wie sie direkt vom SQUID zur Ermittlung des magnetischen Moments der Probe ausgegeben werden. Aufgrund einer Sprungstelle (links) bzw. Datenpunkten, die offensichtlich über dem gewählten Messbereich liegen (rechts), können beide Datensätze nicht zur weiteren Analyse verwendet werden. Im Mittelteil ist ein zur weiteren Analyse geeignetes Signal zu sehen.

Zu Analysezwecken lassen sich rein formell vorerst zwei Fälle unterscheiden, in welchen Rohdaten nicht für die weitere Auswertung geeignet erscheinen:

- Der Datensatz besitzt an einem willkürlichen Ort eine Sprungstelle (vgl. dazu Abbildung 10, links). Die Sprunghöhe bestimmt in diesem Fall, ob die Datenreihe hinsichtlich der nachfolgenden Messpunkte im Messbereich fortgesetzt wird oder, sofern Datenpunkte außerhalb des gewählten Messbereichs liegen, ein konstant positiver bzw. negativer Wert von in etwa $\pm 10,7$ V ausgegeben wird.
- Ein mehr oder weniger großer Bruchteil der Messwerte liegt, *ohne* dass eine Sprungstelle vorhanden wäre, außerhalb des gewählten Messbereichs (vgl. dazu Abbildung 10, rechts). In diesem Fall wird ebenfalls der besagte konstant positive bzw. negative Wert ausgegeben.

Neben der Möglichkeit des einmaligen Auftretens dieser Effekte innerhalb einer Datenserie wird vielfach das mehrfache Auftreten bzw. eine Kombination beider Effekte in einem Datensatz beobachtet. Häufig werden beispielsweise zwei Sprungstellen innerhalb eines Datensatzes registriert, in den allermeisten Fällen liegen die von beiden Sprungstellen eingefassten Datenpunkte außerhalb des Messbereiches.

Neben diesen zur weiteren Analyse ganz offensichtlich ungeeigneten aber, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden soll, programmiertechnisch auf einfache Weise aussonderbaren Datensätzen, existieren solche, die hinsichtlich der durchzuführenden Regression wegen zu großer Abweichungen von der idealen Signalform ebenfalls nicht geeignet sind, für die eine Vorauswahl programmiertechnisch aber schwierig bzw. nicht einheitlich durchführbar ist und daher ausscheidet. Zur Veranschaulichung sind in der folgenden Abbildung zwei unter gleichen Bedingungen (Magnetfeld 400 Oe, ohne abgeschiedenes Material) wiederum nur im Abstand einiger Messungen aufgenommene Datensätze graphisch dargestellt. Die Datensätze wurden hinsichtlich eines linearen und konstanten Anteils, der keinen Einfluss auf die Bestimmung des magnetischen Moments besitzt, korrigiert:

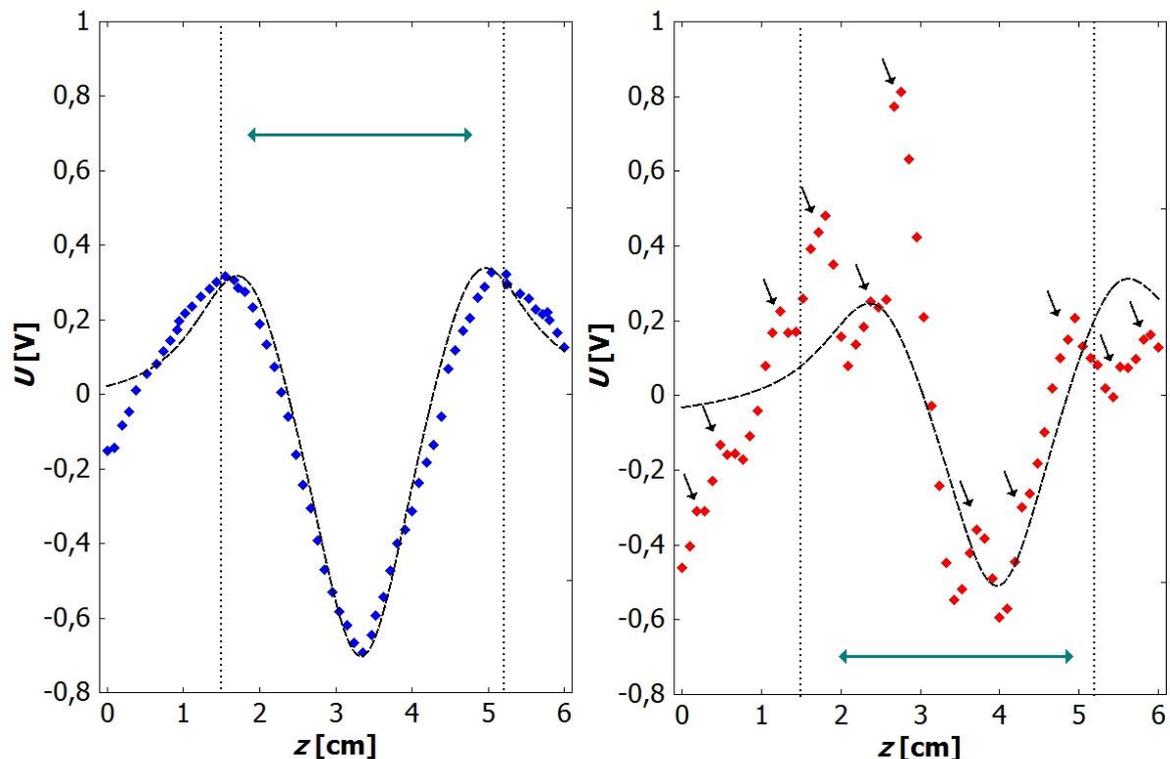


Abbildung 11: Darstellung der Datensätze zweier aufeinanderfolgender Messungen an derselben Zelle unter gleichen Bedingungen (Magnetfeld: 400 Oe). Mit Blick auf die ideale Ausgangskurve ist der Datensatz links zur weiteren Verwendung sichtlich geeignet, die Anwendung des Regressionsalgorithmus (schwarze gestrichelte Kurve) ist unempfindlich gegenüber Variationen in den Anfangswerten. Für den Datensatz rechts ist die Anwendung des Algorithmus stark von den Anfangswerten abhängig bzw. schlägt für die meisten Anfangswertkombinationen fehl. Die Amplitude der besten gefundenen Regressionsfunktion ist sichtlich unterschiedlich. Die schwarzen Pfeile deuten die Maxima eines eventuell überlagerten periodischen Störsignals an. Der für die Durchführung einer gesicherten Regression entscheidende Bereich der Übereinstimmung von Regressionsfunktion und Datenpunkten wurde jeweils mit grünen Pfeilen gekennzeichnet.

In Abbildung 11 sind neben den einzelnen Messpunkten der dargestellten Datensätze auch die gemäß 2.1.2 ermittelten Regressionsfunktionen (gestrichelte, schwarze Kurven) eingezeichnet. Der Datensatz links wird durch die Regressionskurve offenbar gut beschrieben. Wichtig stellt sich in dieser Hinsicht vor allem die Übereinstimmung von Regressionsfunktion und Datenpunkten um das zentrale Minimum (Maximum) heraus, da die Amplitude der Regressionsfunktion letztendlich den zu ermittelnden Wert der Magnetisierung bestimmt. Der dementsprechend signifikante Bereich für die Übereinstimmung von theoretischer Funktion und Messdaten befindet sich zwischen den senkrechten gepunkteten Linien.

Sichtlich problematisch stellt sich die Regression der Daten in Abbildung 11 rechts heraus. Ein klares Minimum ist in diesem Fall nicht auszumachen und der Regressionsalgorithmus ist, aufgrund der mangelhaften Qualität der Daten, sensitiv gegenüber Variationen in den Anfangswerten. Zudem ist auch die Amplitude der Regressionskurve deutlich kleiner, der *unter gleichen Bedingungen* erhaltene Datensatz führt so zu einem relativ unterschiedlichen Ergebnis. Wie beschrieben existiert für Datensätze dieser Art keine eindeutige Bedingung, mittels derer sie ausgesondert werden könnten. Festzustellen ist darüber hinaus, dass Signale dieser Art relativ plötzlich im Bereich der niedrigeren untersuchten magnetischen Felder, das meint für $[-1500 \text{ Oe}; 1500 \text{ Oe}]$, auftauchen. Dabei wächst der Anteil der Datensätze, die dieses Verhalten aufweisen auf nahezu 90 % an, je näher man dem (idealerweise) feldlosen Zustand kommt. Um für diesen Feldbereich Daten für das magnetische Moment zu erhalten, ist man damit ohnehin gezwungen, eben diese Datensätze zu verwenden. Hinsichtlich des Auffindens der besten Regressionsfunktion sind in solchen Fällen multiple Anfangswertkombinationen zu untersuchen, da eine mehr oder weniger große Chance besteht, dass der Regressionsalgorithmus an sich fehlschlägt. Der Rechenaufwand wächst dadurch, bezogen auf jenen für die einmalige Regression, auf ein Vielfaches (zumindest einen Faktor 25) an.

Vergleicht man die Datensätze beider Graphiken in der obigen Abbildung scheint jener rechts mit einem periodischen Signal überlagert, was durch Untersuchungen mittels Fouriertransformation mehrerer ebensolcher Signale bestätigt werden kann, welche für die Periodenlänge des überlagerten Signals im Mittel eine Länge von geringfügig mehr als 0,5 cm ergibt. Dahingehend wurden mit dem Auge auszumachende Maxima dieses überlagerten Störsignals mit schwarzen Pfeilen gekennzeichnet. Die aus der Graphik grob ablesbare Periodendauer stimmt mit dem Ergebnis der Fouriertransformation überein, eine Diskussion möglicher Ursachen eines solchen Störsignals wird in 6.2.1 durchgeführt.

4.1.2 Programmiertechnische Umsetzung des ersten Auswahlzyklus

Da zur Erstellung einer kompletten Hysteresekurve mit hinlänglich gesicherten Datenpunkten für eine bestimmte Menge abgeschiedenen Kobalts bis zu 3000 dieser Datensätze aufgenommen werden müssen, scheidet eine Auslese der Datensätze „per Hand“ aus. Zu diesem Zweck wurden Computerprogramme entworfen, welche eine Vorsortierung vornehmen, um jene Datensätze auszuschneiden, die nicht zur Analyse verwendet werden sollen.

Alle hier und im Folgenden präsentierten Programme wurden in MATLAB® geschrieben. Beschrieben wird jeweils der schematische Aufbau der wichtigsten Programmteile unter Verwendung von MATLAB-Funktionen. Soweit nicht anders erwähnt, sind den Programmen jeweils alle erforderlichen *feldspezifischen* Datensätze übergeben.

Es wird angenommen, dass alle Datensätze in den Spalten der Matrix DS gespeichert sind. Bei Unterschreitung/Überschreitung des Messbereichs von [-10 V;10 V] wird eine bekannte konstante Spannung von $\pm 10,7$ V ausgegeben. Mit diesem Wissen lässt sich eine Bedingung zum Ausschluss der betreffenden Datenreihe einfach definieren: Ist die Anzahl an Positionen, für die eine *betragsmäßige* Spannung (im Folgenden mit „lim_ol“ bezeichnet) von über 10,5 V gemessen wird, größer als ein bestimmter Wert (mit „num_ol“ bezeichnet), wird die Messung verworfen.

Trotz der großen Anzahl an durchgeführten Messungen bleibt, der teils sehr schlechten Qualität der Datensätze geschuldet, eine meist nur kleinere Anzahl bestehen, die zur weiteren Auswertung geeignet ist. Um trotzdem eine möglichst große Zahl an Datensätzen zur gesicherten Bestimmung des feldabhängigen magnetischen Moments zur Verfügung zu haben, wurde untersucht, ob Datensätze (ohne etwaige Sprungstellen), von welchen einige Punkte nicht in den zur Verfügung stehenden Messbereich entfallen, bei schlichter Vernachlässigung dieser Messpunkte, äquivalente Werte produzieren. Dies konnte bestätigt werden, selbstverständlich ist aber die Zahl der ohne Weiteres vernachlässigbaren Datenpunkte innerhalb eines Datensatzes begrenzt. Als Erfahrungstatsache sollte nicht mehr als 1/8 der Messpunkte eines Satzes vernachlässigt werden.

Eine Vorgehensweise dieser Art wäre für den in Abbildung 10 rechts dargestellten Datensatz durchführbar, indem die umkreisten Datenpunkte, die außerhalb des Messbereichs liegen, schlicht vernachlässigt werden, für den Datensatz in Abbildung 10 links ist sie dagegen nicht empfehlenswert.

Zudem sind die Datenserien auf Sprungstellen zu überprüfen. Wie beschrieben liegen die Messwerte nach einem Sprung nicht zwangsweise außerhalb des Messbereichs. Damit würden ebensolche Datenreihen mit ausschließlich der obigen Bedingung nicht erfasst werden. Wiederum als Erfahrungstatsache gilt, dass der Abstand von Messwerten, zwischen welchen eine Sprungstelle registriert wird, in nahezu allen Fällen weit größer ist, als der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Messwerten.

Untersucht wurden in der Folge verschiedene Möglichkeiten, eine Sprungstellenanalyse programmiertechnisch umzusetzen. Neben der Festlegung einer Grenze für die Variation der Abstände aufeinanderfolgender Messpunkte bzw. für die relative Abweichung aufeinanderfolgender Messpunkt, stellt die Festlegung eines *absoluten* Werts (bezeichnet mit „lim_disc“) als die am einfachsten durchführbare und erfolgreichste Alternative heraus. Dieser entscheidet hinsichtlich des absoluten Abstands zweier aufeinanderfolgender Messpunkte über das Vorhandensein einer Sprungstelle. Die Anzahl der zu akzeptierten Sprungstellen innerhalb einer Messung wird mit „num_disc“ bezeichnet und wurde im Zuge der hier beschriebenen Auswertungen immerzu auf null gesetzt.

Basierend auf den obigen Beschreibungen ist die einfache schematische Struktur eines Programms, welches in der Lage ist, eine dementsprechende Vorauswahl zu treffen ist:

- *Einlesen der Rohdatensätze: DS;*
- *Definition der Parameter zur Erkennung von Sprungstellen und Messpunkten außerhalb des Messbereichs: lim_ol; lim_disc;*
- *Definition der Parameter zur Akzeptanz einer Anzahl von Sprungstellen und Messpunkten außerhalb des Messbereichs: num_ol; num_disc;*

```
diff_meas = sum(abs(diff(DS, 1, 1)) > lim_disc, 1) <= num_disc;
```

```
DS_mod_1 = DS (:, diff_meas);
```

```
res_ol_num = sum(abs(DS_mod_1) > lim_ol, 1) < num_ol;
```

```
DS_mod = DS_mod_1(:, res_ol_num);
```

- *Ausgabe der verwendbaren Datensätze: DS_mod*
- *Ausgabe von diff_meas und res_ol_num zur Beurteilung der Verteilung/Anzahl der aussortierten Datensätze*

Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang die Wichtigkeit, die Auswahl gemäß beiden Kriterien in eben dieser Reihenfolge durchzuführen.

Nur allzu oft zu beobachten ist beispielsweise der Fall einiger weniger Messpunkte außerhalb des Messbereichs, die aber im Gegensatz zu Abbildung 10 rechts von zwei Sprungstellen eingefasst werden. Wendet man in diesem Fall zuerst die Routine zur Aussortierung von Datensätzen mit Messpunkten außerhalb des Messbereichs an, werden solche, soweit die Anzahl der Messpunkte außerhalb des Messbereichs kleiner als $1/8$ der Gesamtanzahl ist, nicht aussortiert, sondern besagte Messpunkte für die weitere Betrachtung vernachlässigt. Wird nun die Routine zur Aussortierung von Datensätzen mit Sprungstellen angewandt, besteht, abhängig vom Abstand der Messpunkte, die den Bereich von Datenpunkten außerhalb des Messbereichs begrenzen, eine große Chance, dass ein solcher Datensatz nicht aussortiert wird. Würde andererseits zuerst die Routine zur Aussortierung von Datensätzen mit Sprungstellen auf einen solchen Datensatz angewandt, würde ein solcher sofort aussortiert.

Im Zuge der Verwendung des Programms, das die Vorauswahl der Datensätze trifft, lassen sich prozentuale Anteile für die verworfenen Datensätze pro Messzyklus angeben und eine Aufschlüsselung hinsichtlich der oben genannten Gründe für die Nichtverwendbarkeit der Datensätze durchführen. Als *Messzyklus* werden hier und im Folgenden jeweils alle im Zuge einer Hysteresemessung aufgenommenen Zellsignale ohne oder mit abgeschlossenem Kobalt bezeichnet.

Der produzierte Gesamtausschuss an Datensätzen rangiert in den meisten Fällen grob um 35 %, jedoch mit einer relativ großen Streuung, d.h. sowohl Messzyklen mit einem Ausschuss von nur 8 % wie auch Messzyklen mit einem Ausschuss *von ganzen* 80 % wurden durchgeführt. Es stellt sich heraus, dass in jedem Fall in etwa 75 % des produzierten Ausschusses genau eine Sprungstelle zur Ursache: In etwa 8 % entfallen auf Datenreihen, die Messpunkte über oder unter dem gewählten Messbereich besitzen, was aber nicht durch eine Sprungstelle verursacht wird. 17 % der Datenreihen weisen mehr als eine Sprungstelle auf. Die Frage hinsichtlich des richtig gewählten Sensitivitätsbereichs lässt sich damit sofort beantworten: Im Mittel liegen in weniger als 6 % der Datenserien Messpunkte außerhalb des Messbereichs, weil dieser zu klein gewählt wurde, was einem guten Kompromiss zwischen möglichst großer Genauigkeit und kleiner Ausschussrate entspricht.

Neben Datensätzen, die sich programmiertechnisch auf mehr oder weniger einfache Art und Weise aussondern lassen, existieren solche (vgl. Abbildung 11), die durch diese Routine nicht erfasst werden und für die aber sogar die Regression zur Ermittlung des magnetischen Moments wahrscheinlich erfolgreich durchgeführt wird. Das Ergebnis ist aber wegen Abweichungen von einem mehr oder weniger idealen Verhalten beispielsweise wegen eines überlagerten,

periodischen Störsignals, nicht gesichert. Beachtet man weiterhin, dass die in diesem Abschnitt beschriebene Routine zwar sehr gut aber nicht perfekt arbeitet, ist daher im späteren Verlauf zumindest für Methode 2 und 3 *ein zweiter Schritt* zur Aussortierung der Datensätze notwendig.

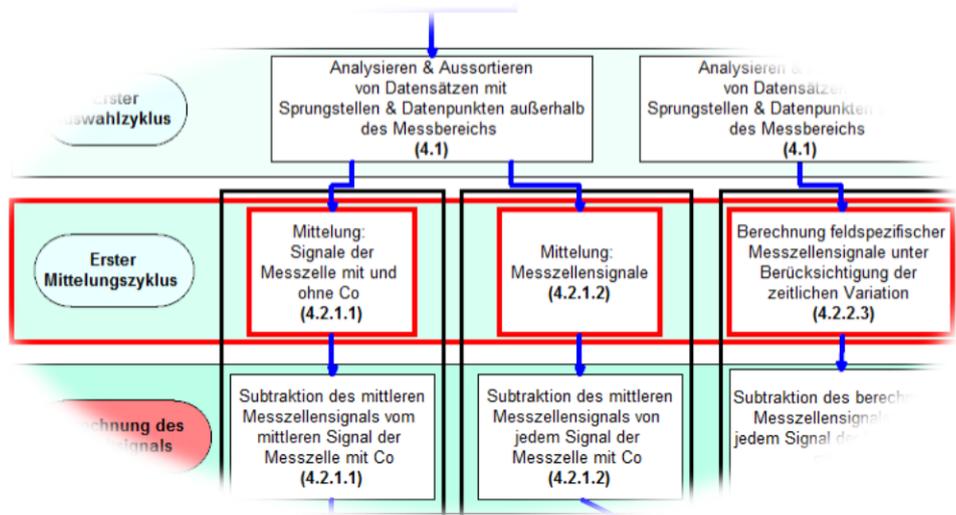
4.2 Ermittlung des reinen Kobaltsignals aus den Messsignalen

Das Ziel der im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Messreihen ist die Ermittlung des magnetischen Moments rein des innerhalb der elektrochemischen Zelle *in-situ* abgeschiedenen Kobalts als Reaktion auf ein äußeres Magnetfeld.

Wie in Abschnitt 3.2 dargelegt, existiert messtechnisch ausschließlich die Möglichkeit, die Zelle im Zustand mit und ohne abgeschiedenem Probenmaterial bei variablen externen Magnetfeldern zu messen. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, das Signal der elektrochemischen Zelle *mit* bereits abgeschiedenem Probenmaterial hinsichtlich des Signals der Zelle ohne abgeschiedenem Probenmaterial zu korrigieren, was grundsätzlich durch die punktweise Subtraktion beider Datensätze erledigt wird. Die Voraussetzungen der Anwendbarkeit, die konkrete Durchführung dieser Methode sowie etwaige Variationen sollen in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

4.2.1 Korrektur mit mittlerem gemessenem/berechneten Messzellensignal

Zur Untersuchung des magnetischen Moments einer Zelle mit oder ohne abgeschiedenem Material wurden für jedes Magnetfeld eine Anzahl von Datensätzen aufgenommen. Nachdem die Routinen zur Vorsortierung aus Punkt 4.1 auf diese angewandt wurde, können die verbleibenden Datensätze weiterverarbeitet werden.



Aus den Datensätzen des Zellensignals ohne abgeschiedenes Probenmaterial wurde in der Folge über punktweise Mittelwertbildung ein mittleres Hintergrundsignal für jedes vermessene Magnetfeld berechnet. Verwendet wurde dazu eine spezielle, eigens entwickelte Routine, mittels derer, nachdem etwaige lineare bzw. konstante Anteile entfernt wurden, die Gesamtabweichung jedes Datensatzes zu jedem anderen berechnet wurde. Unter der Gesamtabweichung zweier Datensätze ist die betragsmäßige Summe der Abstände aller Datenpunkte beider Messreihen zu verstehen. Die linearen und konstanten Anteile sind von Datensatz zu Datensatz verschieden und entsprechen den Parametern P_2 und P_3 der Regressionsfunktion. Diese sollten als unabhängige Parameter idealerweise keinen Einfluss auf den letztendlich zur Berechnung des magnetischen Moments verwendeten Parameter zeigen, womit eine solche Prozedur zulässig erscheint. Dabei ist zu beachten, dass das Hintergrundsignal, wie zuvor erwähnt, im Allgemeinen nicht jenem eines einzelnen annähernd punktförmigen Dipols entspricht, sondern einer Überlagerung einer mehr oder weniger großen Anzahl von solchen. Auch in diesem Fall sollte durch die Modifikation des linearen bzw. konstanten Anteils die in der Messkurve enthaltene Information über die Stärke der vorhandenen magnetischen Dipole nicht zerstört werden.

Aus diesen Abweichungen jedes Datensatzes zu jedem anderen wird eine Gesamtabweichung einer Messreihe zu allen anderen berechnet und ein gewünschter Prozentsatz der Datensätze und zwar jene, die die größte Abweichung zu den anderen zeigen, vernachlässigt. Diesen Prozentsatz. Diese Prozedur stellt sich als notwendig heraus, da die die Routine zur Vorauswahl der Datensätze, wie im vorigen Punkt beschrieben wurde, zwar sehr gut, aber nicht perfekt funktioniert. Eine Vernachlässigung von weniger als 10 % der Datensätze reicht in jedem Fall aus. Dementsprechend wird ein Akzeptanzniveau lev_acc zu definieren.

Bei der im Folgenden beschriebenen Routine werden alle Datensätze, die für ein magnetisches Feld erstellt wurden, in Form einer Matrix DS_mod_mag übergeben:

- *Einlesen aller verbliebenen Rohdatensätze für eine Feldstärke nach dem ersten Auswahlzyklus:* DS_mod_mag
- *Übergabe eines Akzeptanzniveaus* lev_acc

-
- *Berechnung der Anzahl zu akzeptierender Datensätze:*

```
n_cut = ceil((lev_acc/100)*length(DS_mod_mag));
```

- *Definition eines Positionsvektors:*

```
z = linspace(0, 6, 64);
```

- *Entfernung der linearen und konstanten Anteile jedes Datensatzes*

```
for k_1 = 1 : length(DS_mod_mag)
```

```
    DS_corr(:, k_1) = DS_mod_mag(:, k_1) - polyval(polyfit(z, DS_mod_mag(:, k_1), 1), z);
```

```
end
```

- *Berechnung der Abweichung eines Datensatzes zu allen anderen*

```
for k_2 = 1 : length(DS_mod)
```

```
    sum_Res(k_2, :) = sum(abs(repmat(DS_corr(:, k_2), 1, length(DS_mod_mag))- DS_corr));
```

```
end
```

```
sum_Ges = sum(sum_Res, 2);
```

- *Entscheidung über die Akzeptanz eines Datensatzes/Berechnung eines mittleren Datensatzes:*

```
[~, I] = sort(sum_Ges);
```

```
I_acc = I(1:n_cut);
```

```
DS_acc = DS_corr(:, I_acc);
```

```
DS_mean = mean(DS_acc, 2);
```

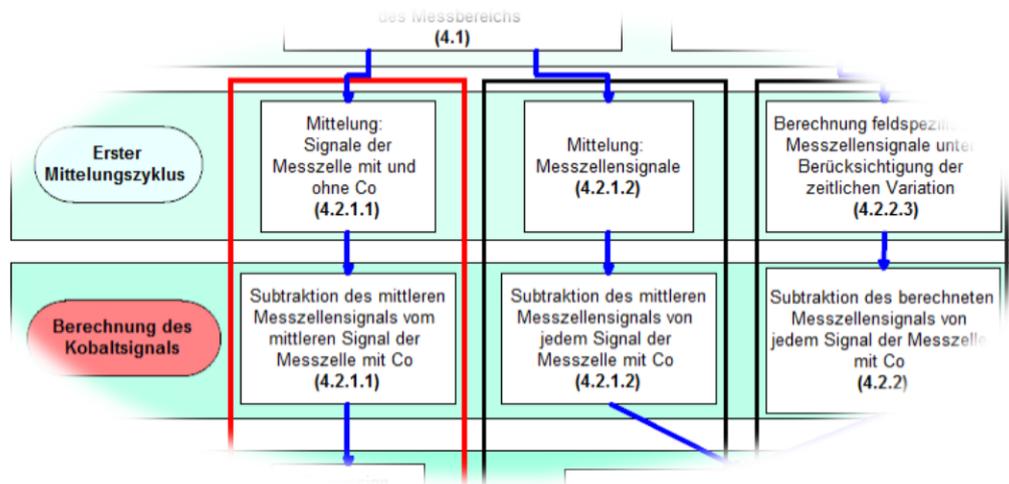
-
- *Ausgabe der akzeptierten Datensätze:* DS_acc
 - *Ausgabe eines mittleren Datensatzes:* DS_mean

Damit sind mittlere Messzellensignale für jedes gemessene Magnetfeld vorhanden.

In diesem Stadium der Auswertung sind grundsätzlich zwei alternative Vorgehensweisen denkbar, um letztendlich Daten für das magnetische Moment des Kobalts in Abhängigkeit des Magnetfeldes zu erhalten. Diese werden in den beiden folgenden Abschnitten beschrieben.

4.2.1.1 Korrektur des mittleren Messzellensignals mit abgeschiedenem Kobalt mit dem gemessenen mittleren Messzellensignal (Methode 1)

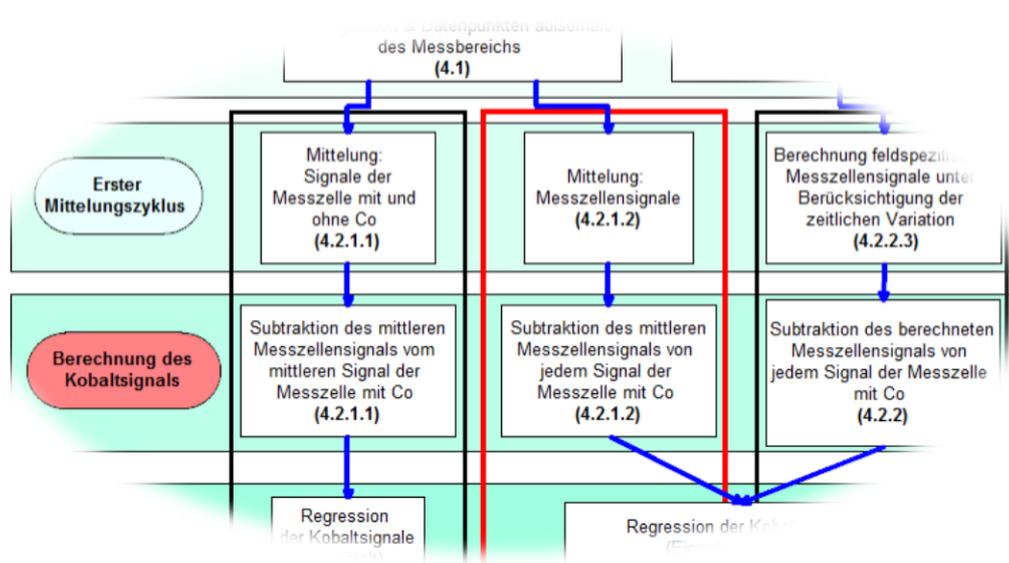
In diesem Abschnitt soll die Vorgehensweise zur Auswertung gemäß Methode 1 beschrieben werden.



Im Zuge dieser Methode wird mit den Signalen der Zelle mit abgeschiedenem Material wie mit den Messzellensignalen verfahren, das heißt, es wird ein mittleres Signal der Zelle mit abgeschiedenem Kobalt für jede gemessene Feldstärke ermittelt. Um für jedes Feld das reine Kobaltsignal zu erhalten, wird das mittlere Messzellensignal vom gemittelten Zellensignal mit abgeschiedenem Kobalt jeweils für die entsprechenden Felder subtrahiert. In diesem Fall erhält man genau *einen Datensatz* pro gewählter Feldstärke, der dem Regressionsalgorithmus übergeben wird. Daraus wird jeweils ein Datenpunkt für das magnetische Moment des Kobalts pro gewählter Feldstärke berechnet. Ein weiterer Mittelungsprozess ist in diesem Fall nicht erforderlich. Die Regression der Datensätze wird grundsätzlich mit der MATLAB-Routine „nlinfit“ durchgeführt, wobei eine Anzahl von Anfangswertkombinationen getestet und anhand der Summe der Residuen jene Regressionsfunktion extrahiert wird, die am besten mit den Datenpunkten übereinstimmt. Weitere Beschreibungen dazu finden sich im folgenden Abschnitt.

Die Ergebnisse dieser Methode sind für Zelle 1 und Zelle 2 im Vergleich mit den Ergebnissen für Methode 2 in den Abbildungen 21-24 in Abschnitt 5.4.1 dargestellt.

4.2.1.2 Korrektur jedes einzelnen Messzellensignals mit abgeschlossenem Kobalt mit dem jeweiligen mittleren Messzellensignal (Methode 2)



Im Zuge von Methode 2 wird keine Mittelung der Zellensignale mit abgeschlossenem Kobalt durchgeführt, sondern schlicht jedes dieser Signale (gespeichert in den Spalten der Matrix DS_cell) mit dem zu dem jeweiligen magnetischen Feld gehörenden mittleren Messzellensignal (gespeichert im Spaltenvektor DS_mag) korrigiert. In diesem Fall erhält man eine gewisse Anzahl an Datensätzen für jede gewählte Feldstärke, die gesondert dem Regressionsalgorithmus übergeben werden. Durch Anwendung des Regressionsalgorithmus auf diese Datensätze ergibt sich eine ganze Anzahl von Datenpunkten für das magnetische Moment pro gewählter Feldstärke.

Da in diesem Fall kein Mittelungsprozess der Zellensignale mit abgeschlossenem Kobalt ausgeführt wird, nimmt man vor allem im Bereich niedriger Feldstärken durch diese Vorgehensweise qualitätsmindernde Einflüsse gemäß den Beschreibungen zu Abbildung 11 in Kauf, wie sie zwar in diesem Bereich auch für die zuvor beschriebene Methode („Methode 1“) eingebracht werden, aber durch die Mittelwertbildung der Signale mittels der zuvor beschriebenen Routine größtenteils auszumerzen sind. Ohne einen weiteren Auswahlzyklus würden diese Einflüsse zu einer sehr großen Unsicherheit in der Angabe der Datensätze in diesem Bereich führen. Zudem arbeitet die Routine zur Vorauswahl wie beschrieben zwar sehr gut, aber nicht perfekt.

In einem ersten Schritt wird daher die Regression für jedes der durch Korrektur berechneten Kobaltsignale durchgeführt und basierend auf der Gesamtabweichung aller Messpunkte eines

Datensatzes von der gefundenen Regressionskurve (Summe aller Residuen) über die Qualität der Regression entschieden. Für niedrigere magnetische Felder wird das magnetische Moment im Allgemeinen kleiner ausfallen, das bedeutet aber, dass auch die Amplitude der Kurve, die direkt proportional zum magnetischen Moment ist, im Allgemeinen kleiner ausfällt, was meist zu einer kleineren Summe der Residuen führt.

Aussortiert werden in diesem Fall Datensätze, für welche diese Summe einen gewissen definierten Wert überschreitet. Dieser stellt wiederum eine Erfahrungstatsache dar, welche aus der Analyse von Datensätzen und der errechneten Regressionsfunktion hervorgeht. Genauer betrachtet empfiehlt es sich, ein gesondertes Akzeptanzniveau für Magnetfelder im Bereich >1000 Oe bzw. < -1000 Oe (`lev_acc_b1000`) sowie im Bereich von Magnetfeldern im Bereich $[-1000$ Oe; 1000 Oe] (`lev_acc_s1000`) zu wählen, was den unterschiedlichen Amplituden der Signale und damit im Allgemeinen größeren Residuen in diesem Bereich geschuldet ist. Zudem wurden mittels einer eigens programmierten Routine zur Selektion stark abweichender Werte, die eine Variation der von MATLAB zur Verfügung gestellten Routine „trimmean“ darstellt, bereits berechnete Momente, die sich am stärksten zu allen anderen Werten unterscheiden, vernachlässigt. Diese Routine wird mit „trimmean_var (input, lev_acc)“ bezeichnet und gibt im Unterschied zu „trimmean“ neben dem Mittelwert nach Elimination der stärksten Abweichler auch die Abweichler selbst aus, die wichtig für eine Unsicherheitsanalyse sind. Zu übergeben ist neben einem Vektor „input“, der die auf starke Abweichler hin zu untersuchenden Werte enthält, auch „lev_acc“, ein Prozentwert, der angibt, welcher Bruchteil der Werte mit den kleinsten Abweichungen zu allen anderen akzeptiert wird.

Verwendet wird zudem eine Routine zur Regression, die basierend auf dem MATLAB-Befehl „nlinfit“ anstatt mit einer einzelnen Anfangswertkombination eine ganze Anzahl von Kombinationen testet. Große Wichtigkeit besitzen in diesem Zusammenhang vor allem die Anfangswerte für Amplitude und Verschiebung P_1 und P_2 (2.1.2). Über die Güte der Regression wird in diesem Fall ebenfalls anhand der Summe der Residuen entschieden und die beste Kombination von Regressionsparametern, also jene, für die die Summe minimal wird, ausgegeben. Die Regressionsparameter werden den Zeilen einer Matrix FP zugewiesen und die jeweilige Summe der Residuen dem Vektor sum_Res . Die Routine zur Regression ist: `[FP, sum_Res] = regression_fun(x_fit, input)`.

- *Einlesen aller verbliebenen Rohdatensätze für eine Feldstärke nach dem ersten Auswahlzyklus der Zelle mit abgeschlossenem Material in Form einer Matrix: DS_cell*
- *Einlesen des mittleren Messzellensignals für eine Feldstärke: DS_mag*
- *Übergabe des Akzeptanzlevels lev_acc_b1000 bzw. lev_acc_s1000*
- *Übergabe eines Akzeptanzniveaus für die Routine trimmen_var: lev_acc*

• *Subtraktion des mittleren Hintergrundsignals von jedem Zellensignal mit abgeschlossenem Kobalt:*

```
DS_corr = DS_cell - repmat(DS_mag, 1, length(DS_cell));
```

- *Anwendung des Regressionsalgorithmus auf die korrigierten Signale, Ausgabe Residuen:*

```
x_fit = linspace(0, 6, 64);
```

```
for k_fit = 1 : length(DS_cell)
```

```
    [FP(:, k_fit), sum_R_down(:, k_fit)] = regression_fun(x_fit, DS_cell(:, k_fit_down));
```

```
end
```

- *Entscheidung über den Verbleib von Messungen auf Basis der Summe der Residuen und mit der Routine trimmean_var:*

- *Für Magnetfelder im Bereich [-1000 Oe; 1000 Oe]:*

```
FP_acc = abs(FP(1, :)) <= lev_acc_s1000;
```

```
FP_fin = trimmean_var(FP_acc, lev_acc);
```

- *Für Magnetfelder im Bereich >1000 Oe und <-1000 Oe*

```
FP_acc = abs(FP(1, :)) <= lev_acc_b1000;
```

```
[FP_fin, AW] = trimmean_var(FP_acc, lev_acc);
```

-
- *Ausgabe des magnetsichen Moments FP_fin*
 - *Ausgabe der Abweichter AW, die durch trimmean_var in der Berechnung von FP_fin vernachlässigt wurden*

Die Vorteile/Nachteile dieser (Methode 1) und der in 4.2.1.1 beschriebenen Methode 2 werden in Abschnitt 5.4 näher beleuchtet.

Für beide eben beschriebenen Variationen der Korrektur mittels gemessener reiner Zellensignalen existiert eine wichtige Voraussetzung, die über die Validität der Ergebnisse entscheidet und im Zuge der Berechnung der Werte des magnetischen Moments aus den vorigen Graphiken bereits stillschweigend angenommen wurde. Für die Korrektur wird von der

Annahme ausgegangen, dass das reine Zellensignal keine Hysterese aufweist. Ob diese Annahme zutreffend ist, wird Punkt 5.2 näher beleuchtet.

4.2.2 Korrektur mit berechnetem Messzellensignal (Methode 3)

Im ersten Teil dieses Abschnitts sollen die reine Messzellensignal von Zelle 1 hinsichtlich ihres funktionellen Zusammenhangs mit dem magnetischen Feld untersucht werden. Basierend auf den Ergebnissen soll eine Methode zur Berechnung der Messzellensignale vorgestellt werden. Im zweiten Teil sollen die Messzellensignale auf etwaige zeitliche Variationen untersucht und basierend auf diesen Ergebnissen eine Methode der Einbindung der zeitlichen Variation der Messzellensignale präsentiert werden. Wie beschrieben nimmt man schon im Zuge der Methoden 1 und 2 an, dass die reinen Messzellensignale keine Hysterese besitzen. Dementsprechend werden für einen Hin- und Rückzyklus der Variation des Magnetfeldes jeweils Datensätze der Zelle mit abgedehntem Material aufgenommen, reine Messzellensignale aber nur für eine Änderungsrichtung des magnetischen Feldes. Das Vorliegen eines hysteresefreien Hintergrundsignals ist naheliegend, da zum Bau der Zellen ausschließlich diamagnetische/paramagnetische Materialien verwendet wurden. In wie weit diese Annahme für die einzelnen Zellen zutreffend ist, wird in 5.2 beschrieben.

Basierend auf der Annahme eines hysteresefreien Messzellensignals ergibt sich eine besonders zeitsparende und hinsichtlich des Rechenaufwands sehr ökonomische Methode für jenen Fall, in dem das Signal zudem auf lineare Weise mit dem externen Feld variiert. Kennt man den zugrundeliegenden linearen Zusammenhang, kann ausgehend von einem idealerweise mit hoher Präzession gemessenen Hintergrundsignal (also vornehmlich eines für ein hohes externes Magnetfeld) das Hintergrundsignal für jedes andere Magnetfeld berechnet werden.

Es stellt sich heraus, dass das reine Messzellensignal von Zelle 1 linear mit dem Hintergrund variiert. Zudem besitzt es in guter Näherung die Form des idealen Signals eines magnetischen Punktdipols.

gemittelten *reinen Zellensignale* kann die feldabhängige Magnetisierung berechnet werden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Graphik zu sehen:

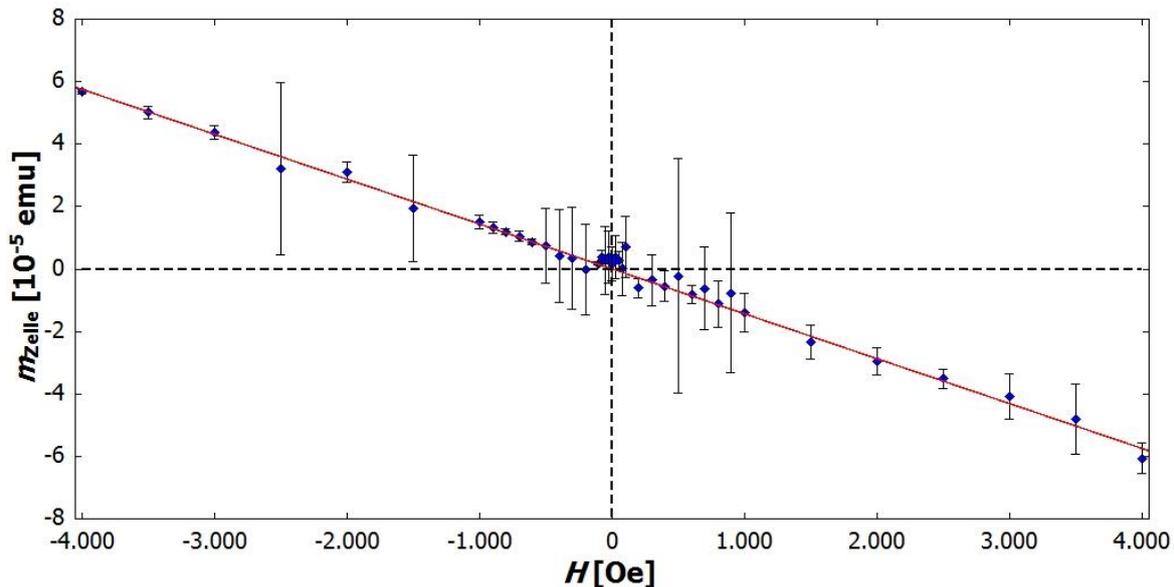


Abbildung 12: Magnetisches Moment einer Zelle, die effektiv als nahezu idealer, diamagnetischer Dipol beschrieben werden kann, in Abhängigkeit des externen Feldes. Durchgeführt wurde eine lineare Regression der Datenpunkte (rote Linie). Das Bestimmtheitsmaß für den linearen Zusammenhang zwischen magnetischem Moment und magnetischer Feldstärke beträgt über 99 %. Die effektive Suszeptibilität der Zelle beträgt $\chi_{Zelle} = -1,81 \cdot 10^{-8} \frac{\text{emu}}{\text{Oe}}$.

Die Zellensignale aller weiteren untersuchten Zellen stimmen nicht in solch hohem Maß mit dem Signal eines magnetischen Punktdipols überein und können somit dem Regressionsalgorithmus nicht direkt übergeben werden. In Abschnitt 5.2 wird untersucht, ob die reinen Messzellensignale der anderen Zelle zumindest hysteresefrei sind.

Basierend auf dem speziellen, in guter Näherung diamagnetischen Verhalten dieser Zelle, ist folgende Modifikation der Prozedur zur Korrektur des Messzellenbeitrags denkbar: Anstatt der Verwendung gemessener Messzellensignale zur Korrektur der Zellensignale mit abgediebnem Material berechnet man ausgehend von einem sehr genau bekannten Messzellensignal die Signale für jedes beliebige Feld und führt die Korrektur mit ebendiesen durch. Gemäß den Beschreibungen zur Qualität der Messdaten sind vor allem Signale, welche für hohe externe Magnetfelder aufgenommen wurden, genau bekannt bzw. annähernd frei von Störsignalen. Ein für eine hohe Feldstärke $H \uparrow$ nach Vorbild der Routine aus 4.2.1 gemitteltes Zellensignal $\bar{U}_{H \uparrow}(z)$ stellt in dieser Hinsicht die perfekte Wahl dar.

Die Signale bei allen weiteren Magnetfeldern H gehen wegen des linearen Zusammenhangs zwischen magnetischem Moment und Magnetfeld (Abbildung 12) sowie der Proportionalität des magnetischen Moments und der Amplitude der Regressionsfunktion über simple Multiplikation des mittleren Datensatzes für eine hohe Feldstärke mit dem jeweiligen Erhöhungs- oder Senkungsfaktor $\frac{H}{H\uparrow}$ des jeweiligen Magnetfeldes bezogen auf $H\uparrow$ hervor:

$$U_H(z) = \bar{U}_{H\uparrow}(z) \frac{H}{H\uparrow}$$

Erwähnt werden muss, dass ausschließlich die Amplitude der Messzellensignale für Zelle 1 einen solchen linearen Zusammenhang mit dem Magnetfeld aufweisen. Für Zelle 2 und 3 ist dies nicht der Fall. Eine Diskussion dieses Sachverhalts findet sich in 5.2.

Untersuchungen ergaben, dass gerade das Messzellensignal von Zelle 1 einer starken zeitlichen Variation unterliegt. Wie in 3.3.2.2 beschrieben, liegen neben den Messungen des Messzellenbeitrags ganz zu Beginn der Untersuchung einer Zelle zudem Messungen des Zellenbeitrags zwischen den Hysteresen vor. Diese bieten neben einer Berechnung des Zellenbeitrags zudem die Möglichkeit, da Messungen jeweils vor und nach einem Hysteresezyklus vorliegen, die zeitliche Variation miteinzubeziehen. Die Vorgehensweise dazu soll im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

4.2.2.2 Analyse der zeitlichen Variation

Der Glücksfall eines effektiv diamagnetischen Messzellensignals erlaubt es, unter Verwendung des Regressionsalgorithmus ein effektives magnetisches Moment der elektrochemischen Zelle ohne (und auch mit) abgeschiedenem Material direkt anzugeben. Wie in 3.3.2.2 beschrieben, wurden an jeder untersuchten elektrochemischen Zelle Hysteresemessungen für zumindest vier unterschiedliche Mengen abgeschiedenen Materials durchgeführt. Wichtig zu erwähnen ist in dieser Hinsicht, dass die Aufnahme der Daten für eine Hystereseurve insgesamt etwas mehr als einen halben Tag an Messzeit erfordert, das heißt zwischen Beginn und Ende einer Hysterese-messung liegt eine beträchtliche Zeitspanne. Da der Regressionsalgorithmus und damit das magnetische Moment relativ empfindlich auf nur kleine Veränderungen der Signalform reagiert, ist zu einer gesicherten Angabe des magnetischen Moments der

abgeschiedenen Kobaltstrukturen zu untersuchen, in wie weit die zur Korrektur des Messzellenbeitrags verwendeten Signale einer zeitlichen Variation unterliegen.

Wie in 3.3.2 beschrieben, wurde nach der Beendigung jeder HystereseMessung das abgeschiedene Material wieder vollständig aufgelöst und ein erneuter Abscheidungszyklus durchgeführt, währenddessen ständig das magnetische Moment der Zelle bei einem externen Magnetfeld von 4000 Oe bestimmt wurde. Das bedeutet, neben den anfänglichen Hintergrundmessungen bei einem Magnetfeld von 4000 Oe steht eine Reihe von Datensätzen für das Hintergrundsignal zwischen jeder HystereseMessung zur Verfügung, welche unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurden.

Etwaige Variationen des Hintergrundsignals und damit verbundene Änderungen des magnetischen Moments sollten damit insbesondere für jene Zelle detektierbar sein, die effektiv als diamagnetischer Dipol beschrieben werden kann. In Abbildung 13 links sind gemittelte Messzellensignale zu sehen, wie sie für Zellen 1 zwischen den Abscheidungszyklen aufgenommen wurden. Gut sichtbar sinkt (angedeutet durch die schwarzen Pfeile) die Amplitude des Signals massiv. Die damit einhergehende betragsmäßige prozentuale Änderung des magnetischen Moments gegen die Zeit aufgetragen ist rechts zu sehen. Die HystereseMessungen wurden in zeitlichen Abständen von in etwa 18 Stunden aufgenommen.

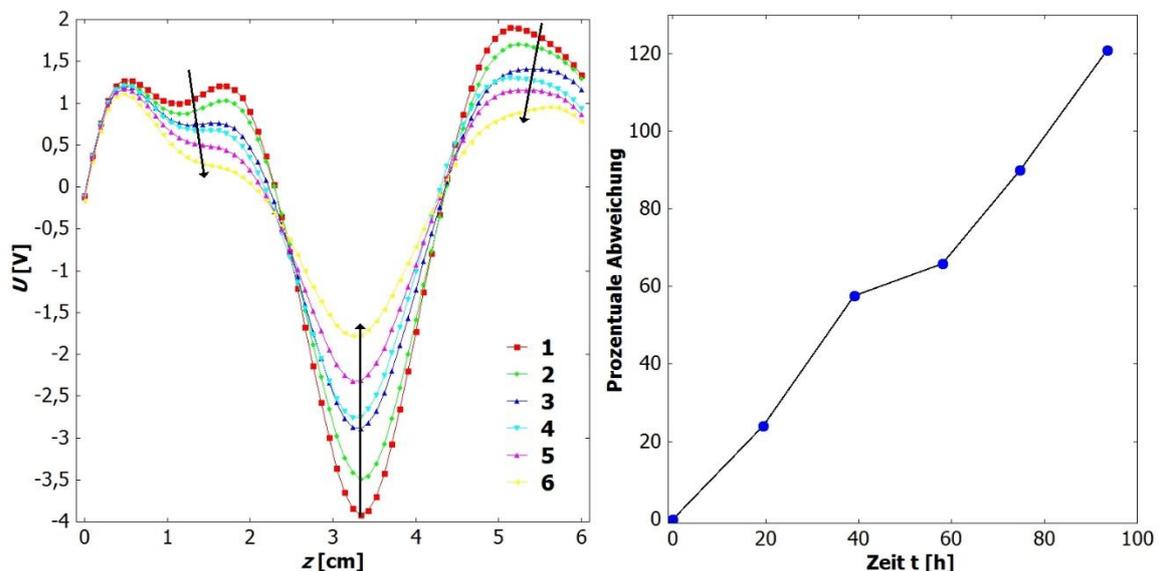


Abbildung 13: Links: Gemittelte Zellensignale zwischen den HystereseMessungen. Der mittlere Datensatz 1 berechnet sich aus den vor Beginn der ersten HystereseMessung aufgenommenen Zellensignalen, der mittlere Datensatz 6 aus den nach Beendigung der vierten HystereseMessung aufgenommenen Zellensignalen. Die schwarzen Pfeile deuten die Änderungsrichtung von Form und Amplitude der Zellensignale an. Rechts: Betragmäßige, prozentuale Abweichung des magnetischen Moments der Zelle mit der Zeit bezogen auf die Amplitude des zu Beginn aufgenommenen Signals 1 (rot).

Erwähnt werden muss in diesem Zusammenhang, dass die in 4.2.1 zur Korrektur der Zellensignale mit abgedichtetem Material verwendeten Hintergrundmessungen getätigt wurden, *bevor* die erste Hystereseemessung durchgeführt wurde.

Mit der Zeit verkleinert sich das magnetische Moment der betrachteten Zelle, wie aus obiger Abbildung deutlich wird, um ganze 120 % des Anfangswertes. Die Korrektur bezüglich des Messzellenbeitrags wird aber stets mit dem ganz zu Beginn gemessenen reinen Messzellensignal ausgeführt, wodurch im schlechtesten Fall, also für die zuletzt getätigte Hystereseemessung, der vierten innerhalb dieser Zelle abgedichtete Kobaltschicht, welche zwischen dem fünften und sechsten Punkt in Abbildung 13 rechts anzusiedeln ist, ein beträchtlicher Abweichung des wahren magnetischen Moments der Messzelle von zumindest 100 % in Kauf genommen wird.

Ein Vergleich der quantitativen zeitlichen Änderung des magnetischen Moments dieser Zelle mit jenen der anderen untersuchten Zellen ist wie beschrieben wegen der von jener eines idealen magnetischen Dipol abweichenden Signalform zwar nicht ohne weiteres möglich. Dennoch ist qualitativ eindeutig festzustellen, dass sich das Messzellensignal in jedem Fall über die Zeit und in analoger Art und Weise (angedeutet durch die schwarzen Pfeile in Abbildung 13) ändert.

4.2.2.3 Korrekturmethode unter Berücksichtigung der zeitlichen Variation des Messzellensignals

Da das Messzellensignal von Zelle 1 linear mit dem externen Magnetfeld variiert, kann die zeitliche Variation des Signals auf einfache Weise miteinbezogen werden. Wie zuvor beschrieben, reicht in diesem Fall nur eine gesicherte Messung in einem idealerweise hohen Magnetfeld aus, um Hintergrundsignale für jedes beliebige Feld zu extrapolieren. Eben solche Messungen stellen jene dar, die im Zuge des Auflösungs-Abscheidungs-Zyklus für eine neue größere Menge an abgedichtetem Kobalt aufgenommen wurden und in obiger Abbildung 13 links zu sehen sind.

Da das magnetische Moment der Zelle während der Aufnahme von Messungen im Zuge eines Hysteresezyklus im Schnitt eine Änderung von über 20 % erfährt (siehe hierzu Abbildung 13, rechts), ist zu erwarten, dass bei einer Korrektur mit Messzellensignalen eines kurz vor Beendigung einer Hystereseemessung aufgenommenen Datensatzes mittels einer

Hintergrundmessung, welche direkt vor dem Beginn einer neuen Hysterese-messung aufgenommen wurde, ein entsprechender Fehler in die Bestimmung des magnetischen Moments des abgeschiedenen Kobalts eingebracht wird.

Dahingehend wurde eine Routine entwickelt, welche ebendiese gemittelten Messzellensignale vor und nach Aufnahme eines Hysteresezyklus ineinander überführt. Neben den Spannungs-Positions-Datensätzen wird in diesem Fall auch der ebenfalls abgespeicherte Zeitpunkt der Messung ausgegeben und unter der Annahme, dass die Amplitudenänderung des reinen Messzellensignals während einer Hysterese-messung eine (zumindest in erster Näherung) lineare Abhängigkeit von der Zeit besitzt, das Zwischensignal für jede Einzelmessung berechnet. Sei $\bar{U}_{H\uparrow}(z, t_1)$ bzw. $\bar{U}_{H\uparrow}(z, t_2)$ gemäß der in 4.2.1.1 beschriebenen Routine gemittelten Signal der reinen Messzellenbeiträge, die vor (Zeitpunkt t_1) bzw. nach (Zeitpunkt t_2) einer Hysterese-messung aufgenommen wurden. Aufgrund des geringen zeitlichen Abstands der Messungen des Zellenbeitrags vor/nach einer Hysterese-messung ist die Näherung eines festen Zeitpunkts gerechtfertigt. $[0, 1]$, jene Zeitpunkte enthält, zu welchen eine Messung zu einem spezifischen Feld $H(t)$ ausgeführt wurde und t ein Zeitpunkt im Intervall $[0, 1]$. Dann ergibt sich das Messzellensignal zum Zeitpunkt t vorerst noch bei einem Feld $H\uparrow$ durch:

$$U_{H\uparrow}(z, t) = \bar{U}_{H\uparrow}(z, t_2) \cdot t + \bar{U}_{H\uparrow}(z, t_1) \cdot (1 - t)$$

Für $t = 0$ liegt $\bar{U}_{H\uparrow}(z, t_1)$ vor, für $t = 1$ liegt $\bar{U}_{H\uparrow}(z, t_2)$ vor. Nun ist das jeweilige Magnetfeld miteinzubeziehen. Dazu muss ausschließlich der Faktor aus 4.2.2.1 miteinberechnet werden:

$$U_H(z, t) = [\bar{U}_{H\uparrow}(z, t_2) \cdot t + \bar{U}_{H\uparrow}(z, t_1) \cdot (1 - t)] \cdot \frac{H(t)}{H\uparrow}$$

In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass grundsätzlich eine beliebige Funktion für die zeitliche Variation auf dem Intervall $[0, 1]$ gewählt werden könnte, wenn physikalisch zu begründen.

Mit den berechneten Messzellensignalen, die nun einerseits unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Amplitude und externem Magnetfeld für jedes Magnetfeld berechnet wurden und die andererseits eine lineare Transformation eines des mittleren Messzellensignals vor und nach der Hysterese-messung darstellen, wurde in der Folge die Korrektur der jeweiligen Zellensignale mit abgeschiedenem Material ausgeführt. Die Vorgehensweise hinsichtlich der Regression und des zweiten Schritts zur Auswahl ist analog

zu jener im vorigen Punkt und wird im Organigramm (Abbildung 9) als „Methode 3“ bezeichnet. Die Ergebnisse dieser Art der Hintergrundkorrektur sind in der folgenden Abbildung 29 zu sehen.

4.3 Messungen zwischen den Hysteresekurven

Neben den Messungen der oben genannten Hysteresekurven wurden auch während des Abscheidungs- bzw. Auflösungs Vorgang des Kobalts im Zuge der Aufnahme der Cyclovoltammogramme ständig SQUID-Messungen durchgeführt, die verwendet werden können, um das magnetische Moment der Kobaltabscheidung *in statu nascendi* zu detektieren. Während der Messung dieser CVs wurde die magnetische Feldstärke auf einem konstanten Wert von 4000 Oe gehalten. Um wiederum das magnetische Moment rein des abgeschiedenen Kobalts zu ermitteln, ist eine Korrektur der dort erhaltenen Signale bezüglich des Messzellenanteils durchzuführen. Messzellensignale stehen im Zuge der CV-Messungen jeweils zwischen Beendigung der Auflösung der vorherigen und vor Beginn einer erneuten Abscheidung zur Verfügung. Aus ebendiesen Signalen wurde durch die Verwendung der Routine zur Mittelung von Datensätzen in Analogie zu 4.2.1 ein mittleres reines Messzellensignal bestimmt, mit dem die Korrektur jedes Zellensignals zwischen der Aufnahme zweier Hysteresekurven durchgeführt wurde. Um letztendlich über die Qualität der Regression zu entscheiden, ist in diesem Fall nur die Möglichkeit gegeben, nach Vorbild von 4.2.1.2 die Abweichungen der gefundenen Regressionsfunktionen vom jeweiligen Datensatz zu analysieren. In diesem Sinne empfiehlt sich wiederum die Definition eines konstanten Wertes, mittels dessen anhand der Summe der Residuen entschieden wird, ob ein errechnetes magnetisches Moment behalten oder verworfen wird.

Wie zuvor erwähnt, wurde zur Aufnahme einer Hysteresekurve die Aufnahme des CVs nach Beendigung des Abscheidungs Vorgangs unterbrochen (3.3.2.2). Da zur Aufnahme einer Hysteresekurve Zeitspannen größer 18 Stunden von Nöten sind, werden gemäß den Beschreibungen in 4.2.2.2 zur zeitlichen Verschiebung des reinen Messzellensignals stets nur die jeweilig vorhandenen Messzellensignale zwischen den jeweiligen Zyklen verwendet.

Eine Darstellung dieser simultan aufgenommenen cyclovoltammographischen Daten und des magnetischen Moments des abgeschiedenen Kobalts finden sich in Abbildung 17.

5 Auswertung

In diesem Kapitel sollen in den ersten Abschnitten jene Grundlagen erarbeitet werden, die zur Diskussion der Hysteresedaten, welche in Abschnitt 5.4 präsentiert werden, notwendig sind. Das ist die Bestimmung der genauen Menge an abgeschiedenem Kobalt, an welcher in der Folge Hysteresemessungen durchgeführt wurden (5.1), die Analyse der reinen Messzellensignale bezüglich einer etwaigen Hysterese des Zellenbeitrags (5.2) und die Berechnung des magnetischen Sättigungsmoments der jeweiligen Menge an abgeschiedenem Kobalt unabhängig von den Hysteresemessungen (5.3). Die beiden letzten Punkte liefern dabei wichtige Kriterien zur Diskussion der Validität der Hysteresekurven.

5.1 Bestimmung der Menge an abgeschiedenem Kobalt aus der Auflösungsreaktion

Die Bestimmung der Menge an Kobalt, das auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden wurde, erfolgte anhand des mit der Auflösungsreaktion einhergehenden Peaks im Cyclovoltammogramm.

In einem ersten Schritt wird dazu die im Zuge einer solchen Reaktion geflossene Ladung Q_A benötigt. Um Q_A auf Basis des aufgenommenen CVs zu berechnen, ist neben der jeweils veranschlagten Vorschubgeschwindigkeit die Fläche des Auflösungspeaks zu ermitteln. Zur Bestimmung der Fläche wiederum besitzt das Programm, welches zur Aufnahme der CVs verwendet wurde, eine eigene Routine. Diese verfügt zudem über eine sogenannte Basislinienkorrektur der Fläche zur Eliminierung nicht durch die Reaktion verursachter Ströme. Für die Interpolation der Hintergrundströme wurde von einer zeitlich abfallenden Exponentialfunktion ausgegangen.

Wichtig zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang, dass die so errechnete Fläche nicht eindeutig festliegt, sondern letztendlich von den gewählten (nicht eindeutig festzumachenden) Anfangs- und Endpunkt der Auflösungsreaktion bestimmt wird. Entsprechend dieser Begrenzungen wird eine jeweils etwas unterschiedliche Basislinie ausgegeben, über deren Validität anhand des Grades der Anpassung an den Kurvenverlauf in der Umgebung des Auflösungspeaks entschieden wird (siehe dazu folgende Abbildung 14). Zur Abschätzung der Unsicherheit in der Angabe wird in jedem Fall eine Mittelung der entsprechenden Flächen für jeweils 10 auf diese Weise erhaltenen Basislinien durchgeführt.

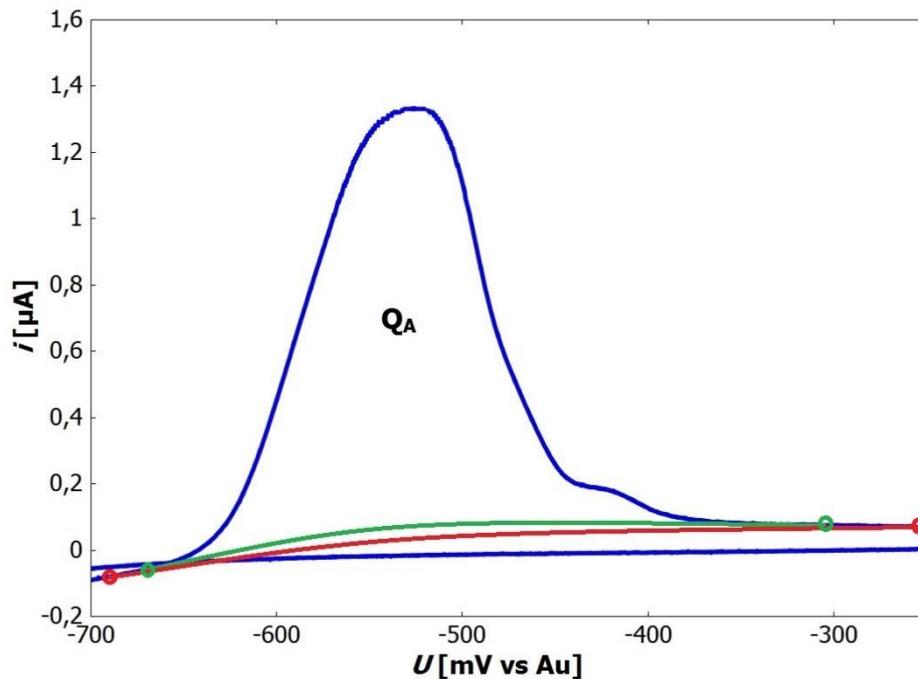


Abbildung 14: Zwei für gut befundene mögliche Basislinienkorrekturen (grün und rot) zur Bestimmung des durch die Auflösungsreaktion verursachten Ladungsflusses Q_A , proportional zur Fläche zwischen Kurve CV und Basislinie. Die Gestalt der Basislinie hängt im Wesentlichen vom Wahl des Anfangs- und Endpunktes der Reaktion ab (umkreist). Daten beispielhaft Zelle 2, Auflösungspeak nach der vierten HystereseMessung.

Da bei der Auflösungsreaktion ($\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2e^-$, siehe 2.2) zwei Elektronen je Co-Atom auf die Elektrode übergehen, ergibt sich die Menge an abgeschiedener Ladung aus dem Quotienten $\frac{Q_A}{2e}$ (Ladungsmenge Q_A) bzw. die Masse an abgeschiedenem Kobalt aus $\frac{Q_A}{2e} \cdot 58,93 \text{ u}$ (Atommasse von Kobalt 58,93 u).

Nicht zuletzt aus Gründen der Anschaulichkeit wird aus der abgeschiedenen Ladungsmenge zudem die Anzahl an abgeschiedenen Monolagen an Co-Atomen berechnet. Neben einer bekannten Ladungsmenge von $0,59 \frac{\text{mC}}{\text{cm}^2}$ [24], die zur Bildung einer solchen Monolage von Nöten ist, muss die Größe der Elektrodenfläche, auf welcher abgeschieden wird, bekannt sein. Diese Fläche wurde mittels eines optischen Mikroskops vermessen. Hierbei ist zu beachten, dass die Grenzfläche zwischen dem mit Epoxidklebstoff überzogenen Teil der Elektrode und jenem Teil, für den das Gold in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten steht, nicht immerzu klar erkennbar ist. In diesem Sinne wurden für die Fläche im Zuge zweier Messungen ein maximaler und ein minimaler Wert ermittelt und daraus der Fehler abgeschätzt. Im Speziellen

beträgt die Elektrodenfläche von Zelle 1 $A_1 = 8,0 \pm 0,3 \text{ mm}^2$, die von Zelle 2 $A_2 = 8,7 \pm 0,1 \text{ mm}^2$.

Wie in 3.3.2.2 angedeutet, sollen in dieser Arbeit hauptsächlich die Ergebnisse der Hysterese messung an insgesamt acht Mengen an abgeschiedenem Kobalt diskutiert werden, von denen jeweils vier innerhalb derselben elektrochemischen Zelle (Zelle 1 bzw. Zelle 2) abgeschieden wurden. Durch die Wahl von betragsmäßig zunehmend hohen kathodischen Umkehrpotentialen sollte die Menge des abgeschiedenen Materials dabei in jedem Zyklus steigen. Die Ergebnisse bezüglich der zuvor beschriebenen Größen sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2: Kobaltmenge ermittelt aus der Ladungsmenge Q_A

- i ... Anzahl Abscheidungszyklen
 Q_A ... aus dem Auflösungspeak erhaltene Ladungsmenge [μC]
 N ... Teilchenzahl [10^{14}]
 M_{Co} ... Masse des abgeschiedenen Kobalts [ng]
 d_{Co} ... Dicke der abgeschiedenen Kobaltschicht [ML]

i	Q_A	M_{Co}	d_{Co}	N
Zelle 1 ($A_1 = 8,0 \pm 0,3 \text{ mm}^2$)				
1	$93,6 \pm 1,5$	$28,6 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$
2	$181,4 \pm 5,0$	$55,4 \pm 1,5$	$3,8 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,2$
3	$289,2 \pm 6,6$	$88,4 \pm 2,0$	$6,1 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,2$
4	$443,2 \pm 14,9$	$136,4 \pm 4,5$	$9,3 \pm 0,3$	$13,8 \pm 0,5$
Zelle 2 ($A_2 = 8,7 \pm 0,1 \text{ mm}^2$)				
1	$70,7 \pm 4,1$	$21,6 \pm 1,3$	$1,4 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$
2	$160,0 \pm 5,1$	$49,0 \pm 1,6$	$3,1 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,2$
3	$254,4 \pm 8,0$	$77,5 \pm 2,4$	$5,0 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,3$
4	$305,1 \pm 5,7$	$93,2 \pm 1,8$	$6,0 \pm 0,1$	$9,5 \pm 0,2$

Die Unsicherheiten in dieser Tabelle wurden mittels der Gaußschen Fehlerfortpflanzungsmethode unter Berücksichtigung der Unsicherheiten in der Angabe von

Ladung, Elektrodenfläche und benötigter Ladungsmenge pro Flächeneinheit zur Abscheidung einer Monolage an Kobalt berechnet.

Nicht unerwähnt bleiben darf folgendes Tatsache: Wenn auch die Angabe einer Zahl an abgeschiedenen Co-Monolagen einen schichthaften Aufbau des abgeschiedenen Materials nahelegt, können dennoch keine Aussagen über die wirkliche und u.U. mengenabhängige Struktur des abgeschiedenen Materials getroffen werden, da keine Untersuchungen zur Strukturaufklärung durchgeführt wurden.

5.2 Analyse der Messzellensignale

Durch die Verwendung der berechneten Messzellenbeiträge gemäß Methode 3 entfällt das Problem ungewollter Einstreusignalen im Bereich niedriger Magnetfelder. Es ist demnach zu erwarten, dass Methode 3 gerade in diesem für die Hysterese wichtigen Feldbereich Datenpunkte mit höherer Präzession liefert, als die Methoden 1 und 2. Aus diesem Grund wurde gleich der Vorgehensweise aus Abschnitt 4.2.2 versucht, die reinen Messzellenbeiträge auch für Zelle 2 rechnerisch aus einem mit großer Präzession bekannten Signal bei hohen Magnetfeldern unter Annahme einer linearen Variation der Signalamplitude zu berechnen. Eine Korrektur der Zellensignale mit Co hinsichtlich der Messzellenbeiträge ist in diesem Fall zwar durchführbar, der Regressionsalgorithmus schlägt aber vor allem im Bereich kleiner Felder, also $[-1000 \text{ Oe}; 1000 \text{ Oe}]$, zu einem überragenden Teil fehl. Eine Methode zur Korrektur gleich 4.2.2 für Zelle 1 konnte zwar auf Basis der Messzellensignale von Zelle 2 und Zelle 3 nicht entwickelt werden, zumindest aber die im Folgenden vorgestellte Analysemethode, die Aufschluss über eine etwaige Hysterese des Messzellenbeitrags gibt.

Der Grund für das Fehlschlagen des Regressionsalgorithmus wird klar, wenn man die *Messungen* des Zellenbeitrags für die gewünschten Felder im Vergleich mit den unter Annahme einer linearen Variation mit dem Magnetfeld erhaltenen *berechneten* Zellenbeiträge für die einzelnen Felder betrachtet. Beide Signale stimmen, vor allem im Bereich kleiner Felder, nicht im Mindesten überein.

Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen ist in der folgenden Abbildung 15 beispielhaft ein von einem genau bekannten Signal bei -4000 Oe durch Extrapolation auf ein niedrigeres Feld von -500 Oe berechnetes Signal im Vergleich mit dem gemessenen Signal bei -500 Oe dargestellt. Eventuelle lineare und konstante Anteile der Signale wurden jeweils korrigiert.

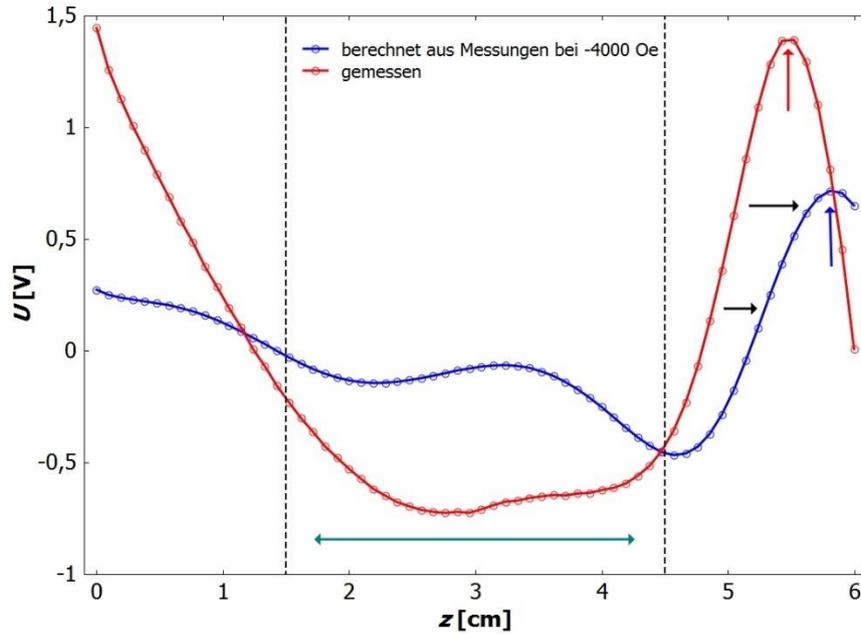


Abbildung 15: Zellensignale von Zelle 2 für ein Magnetfeld von -500 Oe . Das rote Signal stellt das gemittelte Signal aus mehreren Rohdatensätzen gemessen bei einem Feld von -500 Oe dar, das blaue Signal wurde unter Annahme eines linearen Zusammenhangs aus dem mittleren Signal bei -4000 Oe berechnet. Der grüne Pfeil markiert den für die spätere Regression wichtigen Bereich der Übereinstimmung. Die schwarzen Pfeile deuten eine eventuelle Verschiebung der mit rotem bzw. blauem Pfeil gekennzeichneten lokalen Maxima der Kurven an.

Es wird deutlich sichtbar, dass die Datensätze weder in ihrer Amplitude noch ihrer Form übereinstimmen, vor allem nicht in dem für die spätere Anwendung des Regressionsalgorithmus so wichtigen Bereich um die Mittelposition innerhalb der Pick-up-Spulen (gestrichelte Linien, grüner Pfeil).

Dies mag einerseits auf eine Verschiebung der elektrochemischen Zelle (schwarze Pfeile) auf der Mittelachse der Pick-up-Spulen zurückzuführen sein. Zur Aufnahme des zum Fluss durch die Pick-up-Spulen proportionalen Spannungssignals werden insgesamt 64 Positionen abgefahren, wobei die Bewegung zwischen den Einzelpositionen relativ schnell und ruckhaft geschieht. Unter Umständen ist die Probe während einer solchen Bewegung also etwas verrutscht.

Eine weitere mögliche Ursache der Abweichung beider Kurven zueinander könnte unwissentlich eingebrachtes hysteretisches Material sein. Identifiziert man dahingehend die Kurvenabschnitte im Bereich der mit einem roten und blauen Pfeil markierten Peaks in Abbildung 15 als Ausläufer des Signals, welches solches Material erzeugt, ließe sich durch dessen Hysterese zudem die offenkundige Verschiebung beider Peakpositionen (schwarze Pfeile) erklären.

Unabhängig von der Ursache ist die Übereinstimmung beider Kurven in der Form sichtlich schlecht. In jedem Fall erscheint aus diesem Grund eine *Quantifizierung der Abweichungen* des gemessenen Zellsignals von jenem durch lineare Extrapolation berechneten Zellsignal lohnend.

Für die folgenden Beschreibungen wird angenommen, dass für jedes gewünschte Magnetfeld H mehrere Messungen des Zellsignals durchgeführt wurden und zu einem mittleren Signal $\bar{U}_{\text{meas}}(z_i, H)$ verrechnet wurden. Des Weiteren sollen auf Basis des mittleren Signals bei z.B. 4000 Oe durch lineare Extrapolation berechnete Zellsignale $\bar{U}_{\text{calc}}^{4000}(z_i, H)$ für dieselben Magnetfelder vorliegen. Diese Signale seien einerseits hinsichtlich etwaiger linearer und konstanter Anteile korrigiert worden und andererseits hinsichtlich einer Mittelposition z_m aufeinander verschoben worden. Diese Mittelposition ist die Position des zentralen Peaks des Kobaltsignals, welches durch die Korrektur eines gemessenen Zellsignals ohne und mit abgeschiedenem Kobalt bei einem beliebigen Magnetfeld hervorgeht.

Da für die später durchzuführende Regression des reinen Kobaltsignals vor allem die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Signal um diese Mittelposition herum ausschlaggebend ist, wurde eine entsprechende Größe wie folgt definiert: Um die Position z_m herum wird ein Intervall von Datenpunkten ($\pm 35\%$) gewählt, die zur Erstellung der Messgröße verwendet werden. Veranschlagt wird nun jeweils die Summe der betragsmäßigen Abweichungen $AW(H)$ aller Datenpunkte von $\bar{U}_{\text{calc}}^{4000}(z_i, H)$ und $\bar{U}_{\text{meas}}(z_i, H)$ in diesem Intervall. Da die Signale für kleinere Magnetfelder im Allgemeinen kleinere Amplituden und damit Abweichungen voneinander zeigen, wird die Gesamtabweichung, um diese für die einzelnen Magnetfelder vergleichbar zu gestalten, noch in jedem Fall mit dem Bruchteil $\frac{4000 \text{ Oe}}{H}$ gewichtet:

$$AW(H) = \frac{4000 \text{ Oe}}{H} \cdot \sum_{z_i \in [z_m \pm 0,35z_m]} |\bar{U}_{\text{meas}}(z_i, H) - \bar{U}_{\text{calc}}^{4000}(z_i, H)|$$

Die so definierte Größe macht damit eine direkte Aussage über die Abweichungen des gemessenen und unter Annahme einer linearen Variation berechneten Zellsignals in dem für den Regressionsalgorithmus wichtigen Bereich.

Im Fall einer Hysterese im Bereich kleiner Feldstärken sollten die Werte für $AW(H)$ aufgrund der Abweichungen eines hysteretischen Signals von einer Geraden in nicht definierter Form,

aber systematisch anwachsen. Da dem Wesen einer Hysterese entsprechend die Magnetisierungskurve die H -Achse bei einer Koerzitivfeldstärke H_c schneidet, sollte die Funktion $AW(H)$ nicht symmetrisch um $H = 0$ sein.

Wendet man dieses Verfahren auf die reinen Zellsignale aller drei untersuchten Zellen an, so zeigt $AW(H)$ den in der folgenden Abbildung 16 dargestellten Verlauf:

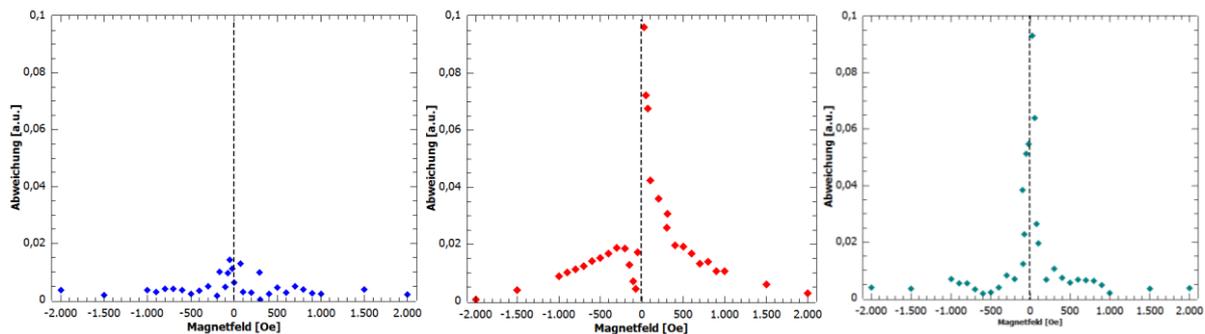


Abbildung 16: Die zur Abschätzung der Abweichung von einem mit der Feldstärke linearen Verhalten definierte Größe $AW(H)$ für die drei vermessenen Zellen. Von links nach rechts: Zelle 1, Zelle 2 und Zelle 3.

Der Unterschied zwischen den Ergebnissen für die drei Zellen ist evident. Im Fall von Zelle 1 (links) sind augenscheinlich kaum Unterschiede zwischen dem berechneten Signal und dem gemessenen Signal unabhängig von der Feldstärke H festzustellen. Um den Nullpunkt herum zeigt ist eine gewisse Erhöhung von $AW(H)$ festzustellen, die aber dem in diesem Bereich im Allgemeinen größeren Rauschen der Signale zugeschrieben werden kann. Eine systematische Abweichung Vergrößerung von $AW(H)$ ist in diesem Fall nicht festzustellen.

Ganz anders stellt sich die Situation im Fall der reinen Zellsignale von Zelle 2 und Zelle 3 dar (Mitte, rechts). Hier ist mit betragsmäßig absinkendem Magnetfeld eine zunehmende Abweichung vom linearen Signal festzustellen, welche sich als Anstieg von $AW(H)$ in diesem Bereich bemerkbar macht. Die Abweichungen scheinen systematisch, zudem sind die Datenpunkte augenscheinlich asymmetrisch um die Nulllinie (schwarz) verteilt. Gemäß den obigen Beschreibungen weisen die Zellsignale in diesem Fall also eine Hysterese auf. Erwähnt werden muss, dass die obige Größe zwar augenscheinlich geeignet ist, um Hysteresen zu detektieren. Eine Quantifizierung hinsichtlich der Ermittlung einer Koerzitivfeldstärke ist aber nicht möglich. Zur Beeinflussung eines Kobaltsignals, welches durch Korrektur mittels eines solchen Messzellenbeitrags berechnet wird, lässt sich eine Vermutung ausgeben: Wie auf Basis der in Abbildung 15 dargestellten Messreihen zu sehen, ist der Peak des vermeintlich

ferromagnetischen Signals im Bereich [5,5 cm; 6 cm] zentriert. Das bedeutet, im für die Regression wichtigen Bereich zwischen den vertikalen gestrichelten Linien (Abbildung 15) besitzt dieses höchstwahrscheinlich einen nur mehr geringen Einfluss.

Für Zelle 2 zumindest (Abbildung 16, Mitte) geht die Beobachtung einer Hysterese des Zellensignals überein mit der Feststellung, dass beim Bau der Zelle wegen einer fehlerhaften Kontaktierung der AE unglücklicherweise ein Skalpell aus Eisen verwendet wurde, um den Epoxidklebstoff über der Kontaktstelle zumindest teilweise zu entfernen, wodurch mit hoher Wahrscheinlichkeit Verunreinigungen in Form von Eisen in die Zelle miteingebracht wurden. Dafür spricht zudem, dass diese Kontaktstelle etwas mehr als 3cm von der Goldfläche und damit dem reinen Kobaltsignal entfernt war und just in diesem Bereich von [5,5 cm; 6 cm] alle Zellensignale einen großen Peak aufweisen (Abbildung 16, roter/blauer Pfeil), der sehr wahrscheinlich durch die eingebrachte Menge an Eisen verursacht wird.

Um in Zukunft etwaiges Einbringen von ferromagnetischem Material zu vermeiden ergibt sich somit die Notwendigkeit, zum Zellenbau ausschließlich nicht-eisenhaltigen Werkzeuge zu verwenden und an hinsichtlich etwaiger Metallpartikel gereinigten Arbeitsplätzen zu arbeiten.

5.3 Simultane Darstellung CVs und SQUID-Daten

Mehr oder weniger als Nebenprodukt der Hysteresemessungen, welche in dieser Arbeit präsentiert und diskutiert werden sollen, bietet die Aufnahme von SQUID-Messung während der Abscheidungs- bzw. Auflösungsreaktionen im Zuge cyclovoltammographischer Messungen jeweils zwischen zwei Hysteresemessungen die Möglichkeit, das Wachstum (und die Auflösung) des Co-Films anhand des magnetischen Moments *in statu nascendi* zu detektieren (siehe 3.3.2).

5.3.1 Bestimmung des magnetischen Moments pro Kobaltatom

In der folgenden Abbildung 17 sind der Strom von der bzw. auf die Arbeitselektrode (rot) zusammen mit dem magnetischen Moment von abgeschiedenem Kobalt (blau) jeweils in Abhängigkeit der Zeit dargestellt, wie sie zwischen Aufnahme der Daten zur Erstellung von Hysteresekurven beispielhaft für Zelle 1 gemessen wurden. Dargestellt sind nur die Abscheidungs- bzw. Auflösungszyklen für die drei größten Mengen an Kobalt.

Mit schwarzen Ellipsen gekennzeichnet wurden jene Punkte innerhalb der Stromkurve, an welchen nach Abscheidung einer bestimmten Menge an Kobalt die Aufnahme des CVs unterbrochen wurde und eine Hysteresemessung gestartet wurde. Um die magnetischen Momente ausschließlich des abgeschiedenen Kobalts zu erhalten, wie sie in dieser Abbildung eingetragen sind, wurde gemäß den Beschreibungen in 4.3 eine Korrektur aller Messzellensignale ohne und mit abgeschiedenem Kobalt zwischen Beendigung einer Auflösungsreaktion und der nächsten Abscheidungsreaktion (angedeutet durch die beiden vertikalen grünen Pfeile) mit einem mittleren Zellensignal aus den Zellensignalen in ebendiesem Bereich (horizontaler grüner Pfeil) durchgeführt. Da der Zeitraum zwischen der Aufnahme all dieser Messungen in einem solchen Bereich zwischen zwei Hysteresen minimal ist, sollten die auf diese Weise errechneten magnetischen Momente des abgeschiedenen Kobalts, die genaueste Abschätzung darstellen.

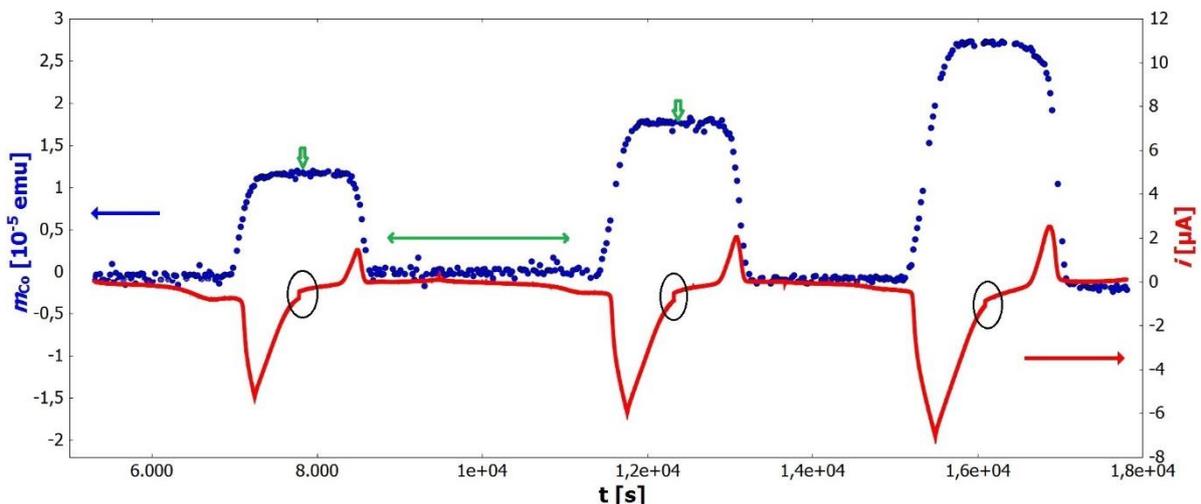


Abbildung 17: In Blau: Magnetisches Moment des innerhalb der Zelle abgeschiedenes Kobalt. In Rot: Ströme von der/auf die Arbeitselektrode verursacht durch die Abscheidungs- bzw. Auflösungsreaktion. Die Abscheidungsreaktion erzeugt jeweils negative Ströme, die Auflösungsreaktion jeweils positive. Die Peaks in der roten Kurve sind dementsprechend identifizierbar. Die schwarzen Ellipsen bzw. grünen senkrechten Pfeile markieren die Stellen, an denen die Aufnahme der CVs für Hysteresemessungen unterbrochen wurde. Der waagrechte grüne Pfeil deutet den Bereich an, in dem kein Kobalt abgeschieden ist. Die Messzellensignale in diesem Bereich werden gemittelt und zur Korrektur des Messzellenbeitrags für alle Signale zwischen den grünen senkrechten Pfeilen verwendet.

In der Tat zeigt sich eine Übereinstimmung zwischen Abscheidungs- und Auflösungsströmen mit der Erhöhung bzw. Absenkung des magnetischen Moments des abgeschiedenen Kobalts. Ströme mit negativem Vorzeichen sind verbunden mit der Kobaltabscheidung, welche jeweils übereinstimmend mit diesen anhand eines wachsenden magnetischen Moments detektiert werden kann. Positive Ströme hingegen entstammen der Kobaltauflösungsreaktion, welche so

ebenfalls anhand eines sinkenden magnetischen Moments detektiert werden können. Gut sichtbar besitzen die jeweiligen Peaks für die Kobaltabscheidung und Auflösung gänzlich ungleiche Flächen. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die Entstehung von Wasserstoff für hohe kathodische Potentiale der AE zurückzuführen. Der zu dieser Reaktion gehörige Peak ist jenem verursacht durch die Kobaltabscheidung überlagert.

Da diese Art der Messungen bei einem konstanten äußeren Magnetfeld von 4000 Oe ausgeführt wurden, also eine Feldstärke, für die das magnetische Moment sicherlich in Sättigung ist, lässt sich aus den Platearegionen der magnetischen Momente zudem eine Abschätzung des magnetischen Moments pro Kobaltatom treffen. In den Platearegionen ändert sich das magnetische Moment des abgeschiedenen Kobalts sichtlich nicht, d.h. es wird kein weiteres Kobalt abgeschieden bzw. wieder aufgelöst. In der folgenden Tabelle 3 wurden die unter Verwendung dieser Messungen ermittelbaren Sättigungsmomente pro Kobaltatom in Abhängigkeit der Schichtdicke zusammengestellt.

Tabelle 3: Magnetisches Sättigungsmoment berechnet auf Basis der Messungen zwischen den Hysteresen für Zelle 1 und 2.

- $n...$ Anzahl der durchgeführten Messzyklen
 $d_{Co}...$ Anzahl der abgeschiedenen Kobaltschichten [ML]
 $m_{Atom}...$ Magnetisches Moment pro Kobaltatom [μ_B]

	Zelle 1		Zelle 2	
n	d_{Co}	m_{Atom}	d_{Co}	m_{Atom}
1	$1,9 \pm 0,1$	$2,41 \pm 0,45$	$1,4 \pm 0,1$	$2,66 \pm 0,57$
2	$3,8 \pm 0,1$	$2,32 \pm 0,42$	$3,1 \pm 0,1$	$2,20 \pm 0,37$
3	$6,1 \pm 0,1$	$2,11 \pm 0,30$	$5,0 \pm 0,2$	$2,15 \pm 0,33$
4	$9,3 \pm 0,3$	$2,10 \pm 0,31$	$6,0 \pm 0,1$	$2,13 \pm 0,30$

Daraus lässt sich eine Graphik (Abbildung 18) zur Erhöhung des Sättigungsmoments in Abhängigkeit der Schichtdicke ermitteln, die eine anschaulichere Darstellung der Daten auch in Hinsicht auf das Bulk-Sättigungsmoment von Co gestattet:

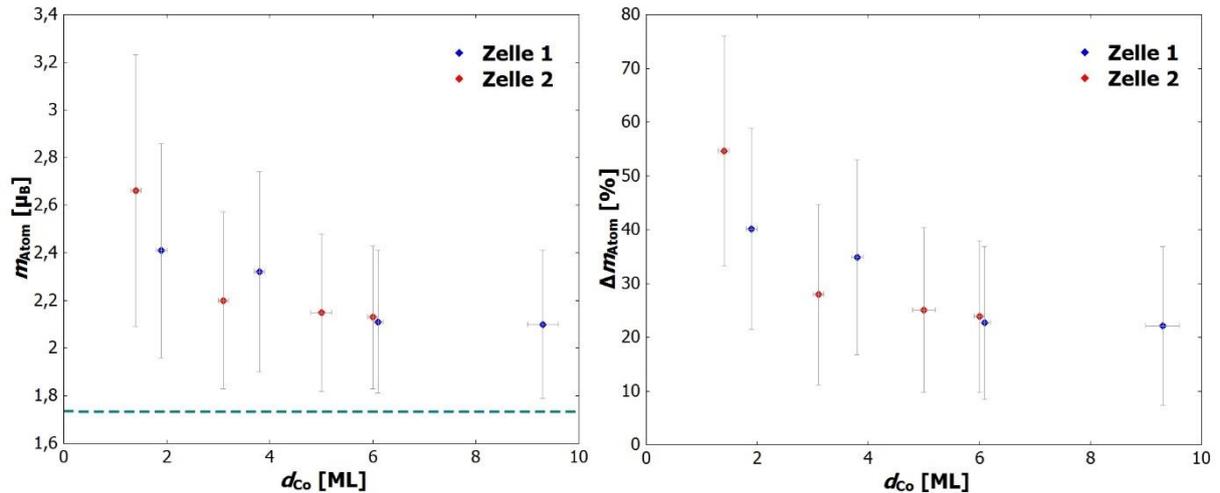


Abbildung 18: Links: Darstellung des auf Basis der Messungen zwischen den Hysteresen für Zelle 1 und 2 errechneten magnetischen Moments pro Kobaltatom in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die gestrichelte grüne Linie kennzeichnet das magnetische Moment eines Kobaltatoms im Bulk ($1,72 \mu_B$). Rechts: Prozentuale Abweichung des magnetischen Moments bezogen auf den Bulk-Wert

Als wichtiges Ergebnis ist das magnetische Moment pro abgeschlossenem Kobaltatom bezogen auf den Bulk-Wert von $1,72 \mu_B$ für hcp-Co erhöht. Dieser ist in Abbildung 18 links als gestrichelte grüne Linie eingezeichnet. Obgleich alle Datenpunkt eine große statistische Unsicherheit aufweisen, ist einerseits kein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen für Zelle 1 (blau) und den Ergebnissen für Zelle 2 (rot) zu erkennen und andererseits ein eindeutiger Anstieg des magnetischen Moments hin zu kleineren Schichtdicken. Bezogen auf den Bulk-Wert wird der höchste Wert des magnetischen Moments von $m_{Atom} = (2,66 \pm 0,57) \mu_B$ für die kleinste vermessene Schichtdicke von $d_{Co} = (1,4 \pm 0,1)$ ML gemessen, was einer Erhöhung von $\Delta m_{Atom} = (54,6 \pm 21,4) \%$ entspricht. Ein Rückgang des Sättigungsmoments auf den Bulk-Wert ist auch für die größte untersuchte Schichtdicke von $d_{Co} = (9,3 \pm 0,3)$ ML nicht zu ersehen. Dieser liegt noch immer um in etwa 20 % über dem Bulk Wert.

Neben der Detektion eines für kleine Schichtdicken erhöhten magnetischen Moments kann auf Basis der Datenpunkte in Abbildung 18 eine weitere Aussage getroffen werden: Die in Rot dargestellten Datenpunkte für Zelle 2 weichen scheinbar nicht von jener durch die blauen Datenpunkte für Zelle 1 gemessenen Datenpunkte ab. Das bedeutet aber, dass das eingebrachte ferromagnetische Material zumindest keinen signifikanten Einfluss auf das magnetische Moment der Zelle zeigt. Diese Feststellung ist vor allem auf die im weiteren Verlauf präsentierten Hysteresemessungen wichtig, da in 5.2 zwar die Anwesenheit ungewollten

ferromagnetischen Materials festgestellt werden konnte, sein Einfluss auf die Messungen aber nicht quantifiziert werden konnte.

Eine Diskussion der Gründe für diese Erhöhung des Moments im Falle geringer Schichtdicken und ein Vergleich mit Daten aus der Literatur wird in 6.1 durchgeführt.

5.3.2 Abscheidung bei variablen Magnetfeldern

Die Abscheidung bzw. Auflösung von Kobalt innerhalb der untersuchten Zellen wurde im Zuge cyclovoltammographischer Messungen durchgeführt. Unabhängig davon, ob solche Messungen innerhalb des SQUID-Aufbaus oder zu Untersuchungszwecken ex-situ ausgeführt wurden, registriert man sowohl für die Abscheidungs- und Auflösungsreaktion neben einem weniger exakt feststellbaren Potential für das Einsetzen beider Reaktionen zudem eine augenscheinliche Verschiebung der jeweiligen Reaktionen zu betragsmäßig höheren kathodischen bzw. anodischen Potentialen. In der folgenden Abbildung 19 sind dahingehend beispielhaft insgesamt 17 aufeinanderfolgende, volle CV-Zyklen zu sehen, welche in-situ aufgenommen wurde.

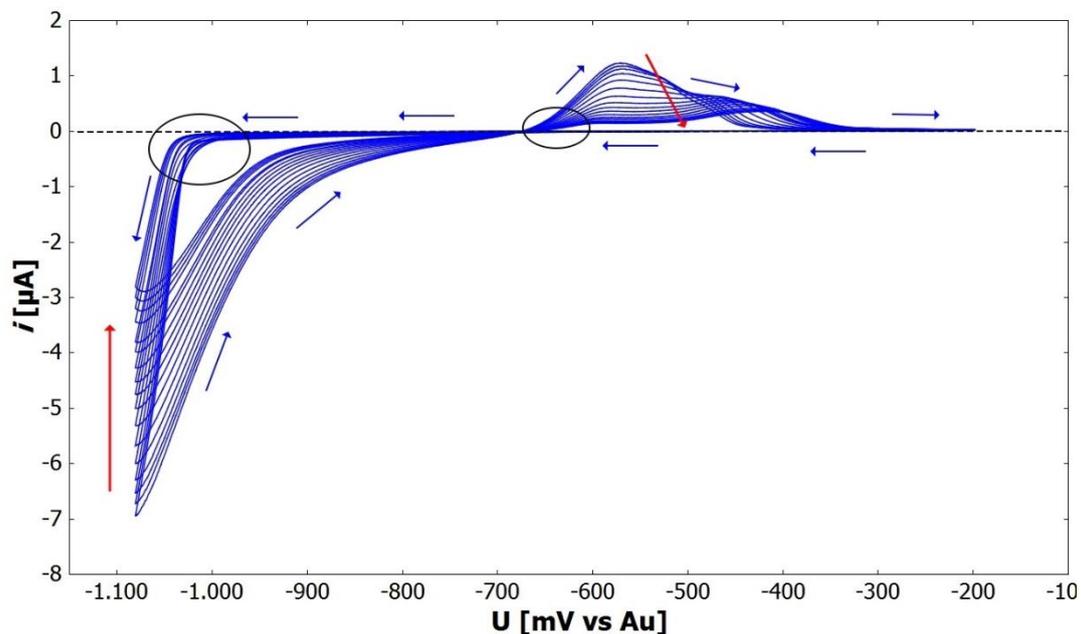


Abbildung 19: Innerhalb des SQUIDs direkt hintereinander aufgenommene CV-Zyklen. Die blauen Pfeile deuten die Umlaufrichtung an, die roten Pfeile deuten die Veränderung der Kurvenform mit fortschreitender Zyklenzahl an. Diese CV-Messungen wurden an Zelle 2 durchgeführt.

Diese nicht vorhandene Deckungsgleiche aufeinanderfolgender, unter gleichen Bedingungen aufgenommener CVs wird in der Folge auch als *Irreversibilität* bezeichnet. Für die Analyse

interessant sind die Gründe dieser Irreversibilität aufeinanderfolgender CVs wegen der daraus resultierenden Unsicherheit in der Vorhersage der Menge an abgeschiedenem Kobalt während eines zukünftigen Zyklus. Die Menge an abgeschiedenem Kobalt wird, wie im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, aufgrund dessen immerzu aus dem Auflösungspeak des jeweiligen Zyklus bestimmt. Um eine Untersuchung der Struktur des in-situ abgeschiedenen Kobalts durchzuführen, müsste die elektrochemische Zelle nach Abscheidung einer Menge an Kobalt zerstört werden, um an die Arbeitselektrode zu kommen. Diese Vorgehensweise ist problematisch hinsichtlich der Unkenntnis der genauen Menge an abgeschiedenem Kobalt, welche ja, aufgrund der nicht vorhandenen Deckungsgleiche aufeinanderfolgender CVs erst aus dem Auflösungszyklus bestimmt werden könnte. Es ist aber wichtig, diese Menge sehr präzise zu kennen, da schon relativ kleine Änderungen der Menge auf dieser mikroskopischen Ebene einen maßgeblichen Einfluss auf die Struktur haben könnten.

Daraus ergibt sich die immanente Wichtigkeit, Gründe für diese Art der Irreversibilität zu erforschen. Untersucht wurden auch außerhalb dieser Arbeit die unterschiedlichsten Parameter, welche die Ursache sein könnten. Speziell im Zuge dieser Arbeit wurde ein eventueller Einfluss des magnetischen Feldes während der Abscheidung, das zuvor immerzu zu 4000 Oe gewählt worden war, durch simultane Messungen des magnetischen Moments während der Abscheidung für ein Set an unterschiedlichen Magnetfeldern untersucht.

In der folgenden Abbildung sind in diesem Sinne die cyclovoltammographischen Daten sowie die zugehörigen magnetischen Momente über die Zeit bei variierenden Magnetfeld aufgetragen.

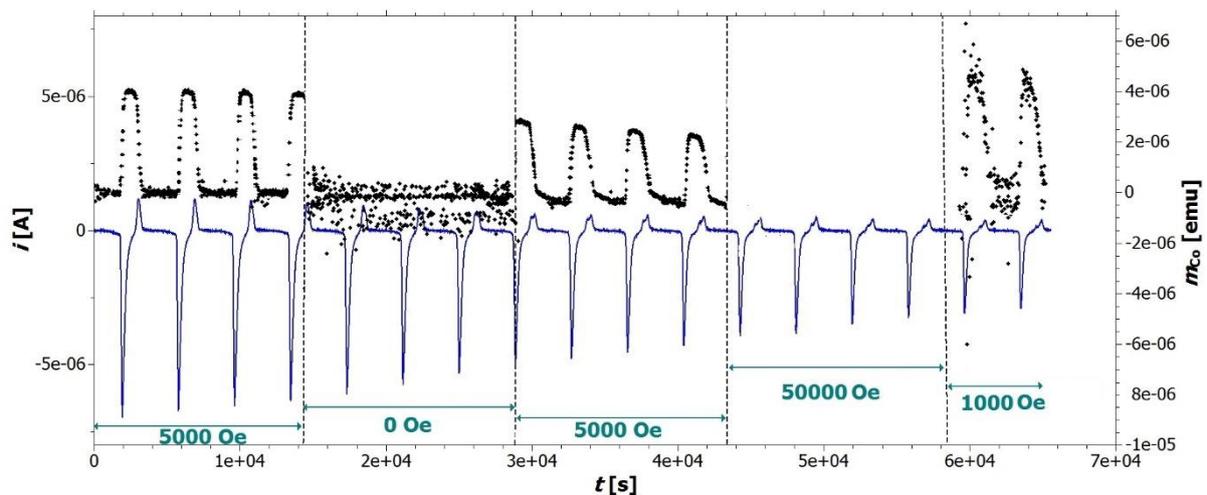


Abbildung 20: CV-Messungen (blaue) aus Abbildung 17 und magnetisches Moment des jeweils abgeschiedenen Kobalts aufgetragen gegen die Zeit. Abgetrennt durch schwarze gestrichelte Linien wurden die Zeitintervalle mit jeweils unterschiedlicher gewählter magnetischer Feldstärke.

Messungen wurden für eine Reihe unterschiedlicher Magnetfelder (0 Oe, 1000 Oe, 5000 Oe und 50000 Oe) durchgeführt. Außer für den feldlosen Zustand (0 Oe) sollte sich das abgeschiedene Material in jedem Fall in Sättigung befinden, was einen Vergleich des gesamten magnetischen Moments des abgeschiedenen Kobalts ermöglichen sollte. Grundsätzlich stimmen die cyclovoltammographischen Kurven überein, das meint im Speziellen die Orte der Abscheidungs- bzw. Auflösungsreaktion mit dem Verhalten des magnetischen Moments der Menge an abgeschiedenem Kobalt: Während des Abscheidungszyklus wächst das magnetische Moment, erreicht ein Maximum nach der Potentialumkehr und nimmt im Einklang mit den Strömen verursacht durch die Auflösungsreaktion wieder ab. Dabei sinkt mit abnehmenden Abscheidungs- bzw. Auflösungsströmen verursacht durch die Verschiebung des jeweiligen Reaktionspotentials ebenfalls das magnetische Moment, zumindest in den Bereichen mit einem externen Magnetfeld von 5000 Oe. Das kathodische Umkehrpotential U_{low} ist während dieser Messungen, wie schon oben erwähnt, nicht verändert worden. Im feldlosen Zustand wird kein Signal registriert: Die Schwankungen in den dargestellten Punkten entsprechen in diesem Fall Rauschen, wie es vor allem in der Bestimmung von Datenpunkten des magnetischen Moments für niedrige Feldstärken auch im Zuge der Hysteresemessungen große Unsicherheiten in der Angabe dieser Messpunkte verursachte.

Im Bereich von 50000 Oe wurden keine Datenpunkte für das magnetische Moment eingetragen. In diesem Fall übersteigt der größte Teil der Signale den gewählten Messbereich des SQUIDs, sodass aufgrund einer großen Anzahl an Datenpunkten außerhalb des Messbereichs keine sinnvolle Regression des reinen Kobaltsignals durchgeführt werden kann. Im Bereich von 1000 Oe schließlich erscheint das magnetische Moment zuerst unnatürlich groß. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass sich die Auflösungsreaktion potentialmäßig weiter in Richtung anodischer Potentiale verschiebt und zur Korrektur annähernd keine reinen Messzellensignale zur Verfügung stehen. Die in diesem Fall verwendeten Signale zur Korrektur sind solche, für die noch etwas Kobalt auf der Elektrode vorhanden ist.

5.4 Hysteresen- Ergebnisse der Datenauswertungsmethoden

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse für das feldabhängige magnetische Moment des abgeschiedenen Kobalts präsentiert werden, die man aus den SQUID-Datensätzen unter

Verwendung der in Kapitel 4 beschriebenen Auswertungsmethoden erhält (siehe hierzu Abbildung 9).

Dabei stellt sich vor allem die Frage, ob die Verwendung der bei weitem rechen- und damit zeitintensiveren Methode 2 gegenüber Methode 1 bezogen auf die Güte der Ergebnisse zu rechtfertigen ist. Aus diesem Grund werden die unter Anwendung beider Methoden erhaltenen Ergebnisse für jede Menge an in derselben Zelle abgeschiedenem Kobalt im Vergleich dargestellt. Da eine Berechnung der Zellensignale (Methode 3) nur im Fall von Zelle 1 möglich war, werden die entsprechenden Ergebnisse gesondert präsentiert. Welche Methode die letztendlich verlässlichsten Ergebnisse liefert, wird vor allem anhand der Konstanz der magnetischen Momente im Sättigungsbereich entschieden.

Im zweiten Teil dieses Kapitels soll die Anwendung einer Glättungsfunktion auf die erhaltenen Hysteresedaten beschrieben werden, welche die Form der Hysteresekurven leichter erkennen lässt und zudem das Ablesen von Charakteristika der Hysteresekurven im Vergleich ermöglicht.

5.4.1 Vergleich der Ergebnisse der Anwendung von Methode 1 und 2

Sowohl für Zelle 1 als auch Zelle 2 wurden Hysteresemessungen an insgesamt vier unterschiedliche Mengen an abgeschiedenem Kobalt ausgeführt. Die Menge an abgeschiedenem Material wird einerseits in Nanogramm (ng) und, unter Annahme einer schichtartigen Bedeckung der Elektrodenoberfläche, in Form der Anzahl an abgeschiedenen Monolagen angegeben. Beschreibungen zum Erhalt beider Angaben aus den CVs und die spezifischen Werte finden sich in Abschnitt 5.1 dieses Kapitels. Zur späteren Diskussion eines etwaig erhöhten magnetischen Moments der Kobaltatome im Falle dünner Schichten wurde das magnetische Moment des gesamten abgeschiedenen Materials (linke Ordinate) zudem auf die Anzahl der Kobaltatome umgelegt. Dementsprechend zeigt die rechte Ordinate aller im Folgenden präsentierten Graphiken das zugehörige magnetische Moment pro Co-Atom.

In den Abbildungen 21 – 24 sind in diesem Sinne jeweils die durch Auswertung gemäß Methode 1 und 2 erhaltenen Ergebnisse für das feldabhängige magnetische Moment der vier in Zelle 1 abgeschiedenen Mengen an Kobalt zu sehen. Im linken oberen Eck sind diese Graphiken jeweils nummeriert mit einer Kombination aus Zahlen und Buchstaben der Form M_i/Z_j_x , wobei M_i mit $i = [1, 2, 3]$ die jeweils verwandte Methode zum Erhalt der Datenpunkt der

Graphik darstellt und Z_j mit $j = [1, 2]$ die Zelle benennt, in welcher in Übereinstimmung mit Tabelle 2 die jeweilige Menge $x = [1, 2, 3, 4]$ an Kobalt abgeschieden wurde.

Bedingt durch die Ausgabe nur eines magnetischen Moments pro Feldstärke wurde zur Abschätzung der Unsicherheiten in der Angabe eines Datenpunktes im Fall von Methode 1 die mit dem Regressionsparameter P_1 , der proportional zum magnetischen Moment ist, ausgegebene Varianz herangezogen. Da zu deren Berechnung lediglich die Abweichungen der Regressionsfunktion vom Datensatz maßgeblich ist, besitzt diese zwar direkte Aussagekraft über die Qualität der gefundenen Regressionsfunktion, also die Übereinstimmung der gefundenen Funktion mit dem Datensatz, aber allenfalls indirekte Aussagekraft über die Streuung des auf diese Weise berechneten magnetischen Moments, wenn man einen direkten Zusammenhang zwischen mangelnder Qualität eines Datensatzes und der gefundenen Regressionsfunktion zu Grunde legt, wie Abbildung 11 nahelegt.

Im Fall von Methode 2 und 3 wurde die Standardabweichung aller magnetischen Momente pro Feldstärke zur Berechnung eines mittleren Wertes verwendet. Der Fehlerbalken in diesem Fall besitzt echte Aussagekraft über die statistische Unsicherheit in der Angabe des jeweiligen Datenpunkts.

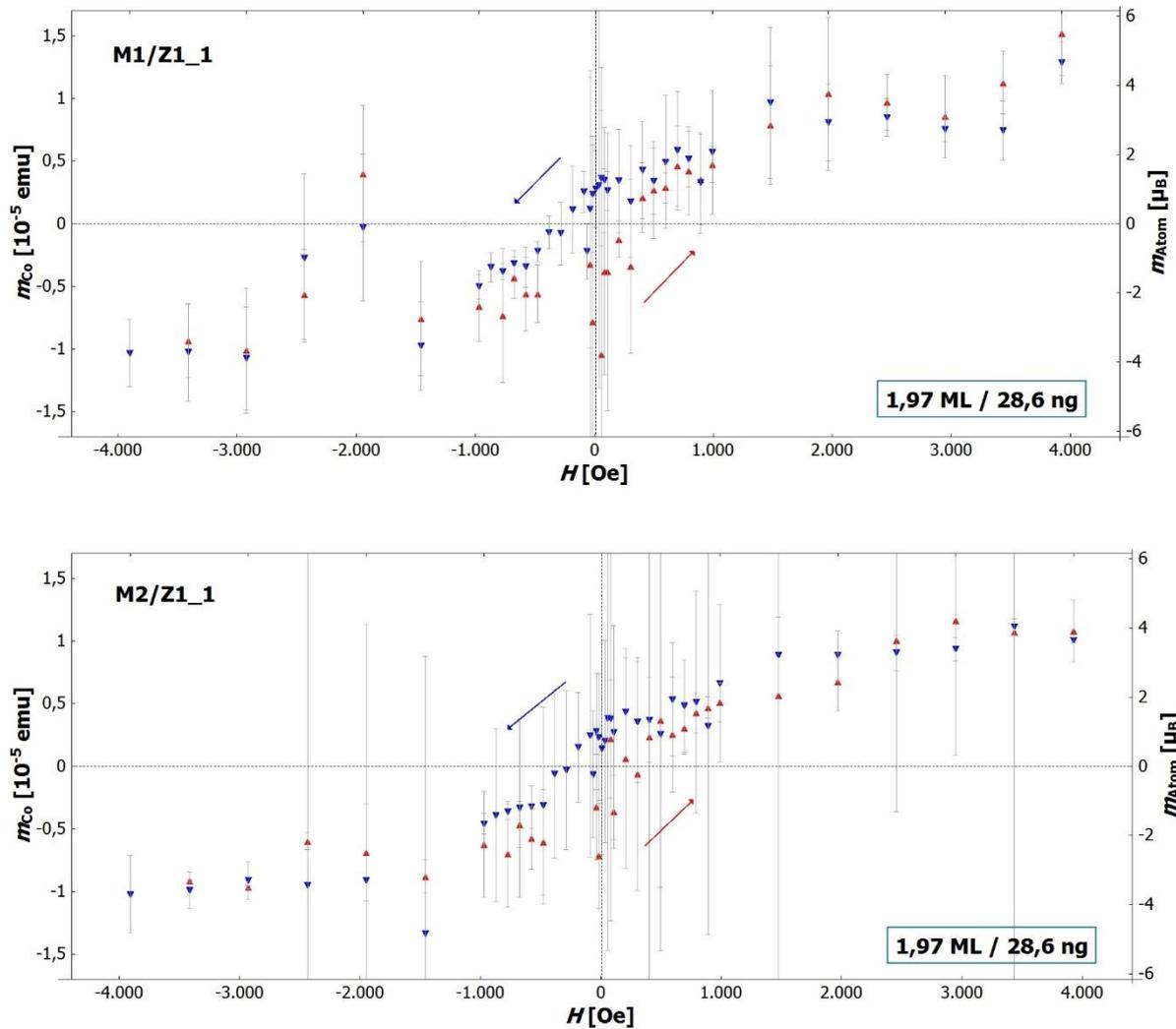


Abbildung 21: Hysteresen des magnetischen Moments ermittelt nach Methode 1 (**M1**) und Methode 2 (**M2**) der geringsten Menge 1 (1,97 Monolagen/28,6 ng, grünes Kästchen) an abgeschiedenem Kobalt in Zelle 1. m_{Co} ist das magnetische Moment des gesamten abgeschiedenen Kobalts (linke Ordinate), m_{Atom} ist das zugehörige Moment pro Kobaltatom (rechte Ordinate). Die roten Datenpunkte gehören dem Hinzyklus an, die blauen dem Rückzyklus (angedeutet durch Pfeile). Einer möglichst deutlichen Darstellung der Datenpunkte geschuldet, sind die Fehlerbalken nicht immer zur Gänze dargestellt.

Die Auswertung nach beiden Methoden weist ein Hystereseverhalten für die abgeschiedene Schicht aus, wobei das Ablesen gesicherter Werte zur Charakterisierung der Hysterese wegen der großen Unsicherheiten in der Angabe der Datenpunkte nur bedingt möglich erscheint. Soweit mit nicht zu großer Unsicherheit aus den Graphiken bestimmbar, sind charakteristische Größen der Hysteresen dieser und der folgenden Abbildungen in Tabelle 4, Abschnitt 5.4.3.2, zusammengestellt.

Die große Unsicherheit in der Angabe der Datenpunkte (graue Fehlerbalken) wird durch ein niedriges Signal-Rausch-Verhältnisses bedingt. Dieses begründet sich einerseits durch die

Tatsache, dass die Messzelle selbst ein im größten Fall um das 6-fache höheres magnetisches Moment aufweist, als die in diesem Fall geringe Menge an abgeschiedenem Kobalt, was durch einen Vergleich der Sättigungsmomente in diesen Diagrammen mit den Momenten der Messzelle aus Abbildung 12 im Bereich hoher Magnetfelder hervorgeht. Andererseits wird vor allem im Bereich niedriger Feldstärken ($[-1000 \text{ Oe}; 1000 \text{ Oe}]$) der in Abschnitt 4.1.1, Abbildung 11 diskutierte Einfluss der Einstreusignale in den Datensätzen zur Messung der Zelle mit und ohne abgeschiedenes Kobalt deutlich. Im Bereich hoher Feldstärken ($> 1000 \text{ Oe}$ bzw. $< -1000 \text{ Oe}$) macht sich in diesem Fall das Vorhandensein einer nur geringen Anzahl von Zellensignalen (2-4) bemerkbar, da aufgrund von Sprungstellen in diesem Bereich der größte Teil der Datensätze zur Messung des Zellensignals aussortiert werden musste.

Vergleicht man die Ergebnisse von Methode 1 und 2, sind vor allem im Bereich niedriger Feldstärken kaum Unterschiede festzustellen, im Bereich hoher Feldstärken zeigen die Datenpunkte für Methode 1 eine (noch) etwas größere Abweichung von einem idealerweise konstanten Sättigungsmoment. Erwähnt werden muss, dass bei beiden Methoden auch unter Einbezug der Unsicherheiten keine Sättigung des magnetischen Moments erkennbar ist.

In der folgenden Abbildung 22 sind die Hysteresen der nächst höheren Menge ($x = 2$) an abgeschiedenem Kobalt zu sehen:

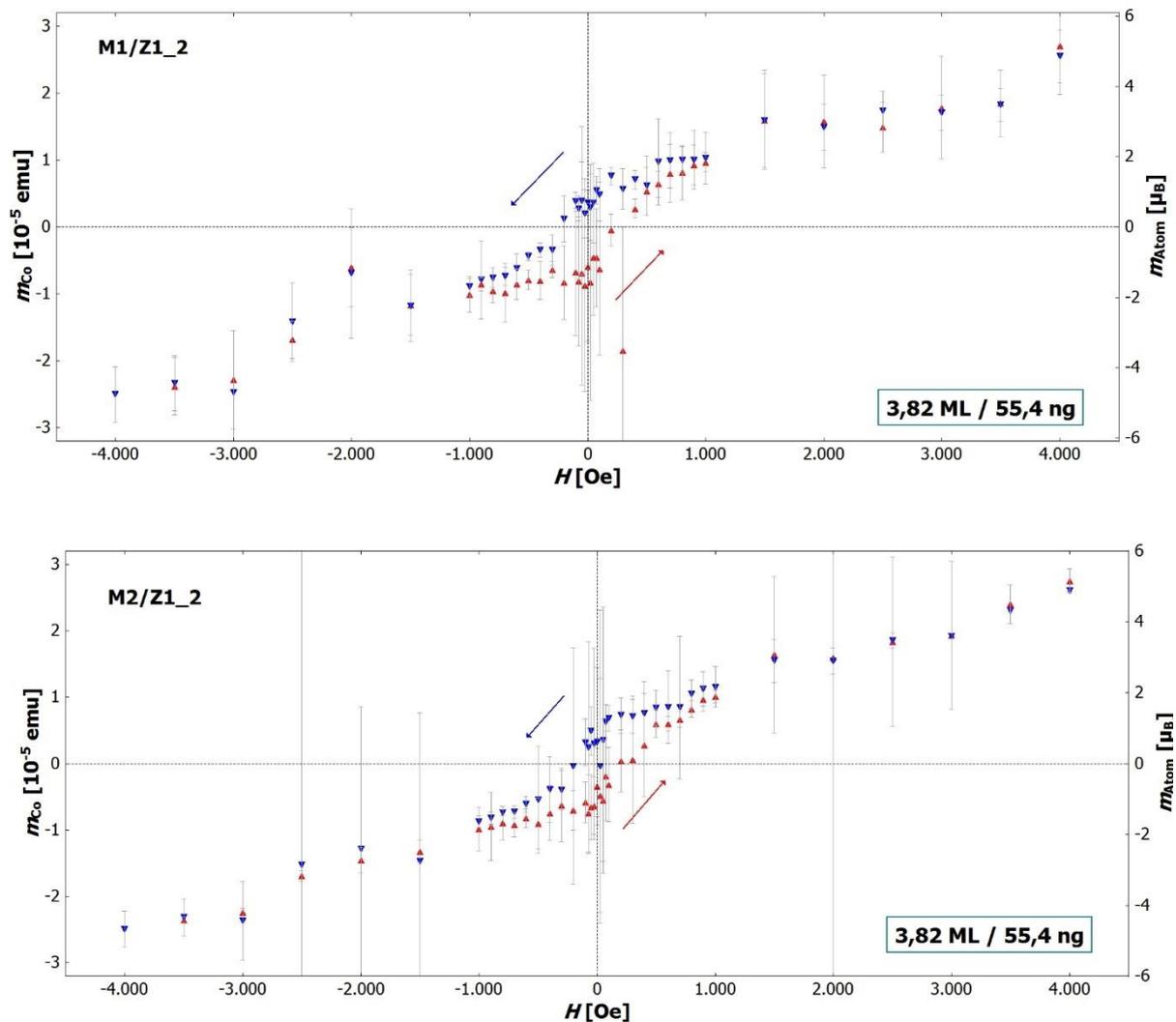


Abbildung 22: Hysteresen des magnetischen Moments ermittelt nach Methode 1 (**M1**) und Methode 2 (**M2**) der nächsthöheren Menge ($x = 2$; 3,82 Monolagen/55,4 ng, grünes Kästchen) an abgeschiedenem Kobalt in Zelle 1. Für weitere Details zur Darstellung an sich siehe Abbildung 21.

Vergleicht man die beiden Graphiken aus Abbildung 22 mit jenen aus Abbildung 21 fällt auf, dass die Unsicherheit in der Angabe der Datenpunkte im Allgemeinen geringer ist. Dies beruht vermutlich auf der in diesem Fall größeren Menge an abgeschiedenem Kobalt und dem damit verbesserten vorteilhafteren Signal-Rausch-Verhältnis. In diesem Fall sind die Form der Hysteresekurven und damit etwaige Charakteristika klarer zu ersehen.

Es fällt auf, dass gerade im Bereich hoher Feldstärken die mit Methode 2 ermittelten Daten eine höhere Unsicherheit aufweisen. Im Gegensatz zu den Datenpunkten in den Graphiken in Abbildung 21 stehen in diesem Fall aber sowohl eine ausreichende Zahl an Zellsignalen ohne und mit abgeschiedenem Kobalt zur Verfügung, um einen gesicherten Datenpunkt zu errechnen. Da gerade für hohe Feldstärken die Signale aber im Allgemeinen weit genauer

bekannt sind, als im Fall niedriger Feldstärken, ist dieses Verhalten verwunderlich. Gründe dafür werden im Folgenden diskutiert.

Augenfällig ist zudem, dass die Erhöhung des magnetischen Moments im offenkundigen Sättigungsbereich noch stärker als für die erste abgeschiedene Menge an Kobalt ausgeprägt scheint. In der folgenden Abbildung 23 sind die Ergebnisse für die drittgrößte Menge an abgeschiedenem Kobalt in Zelle 1 dargestellt:

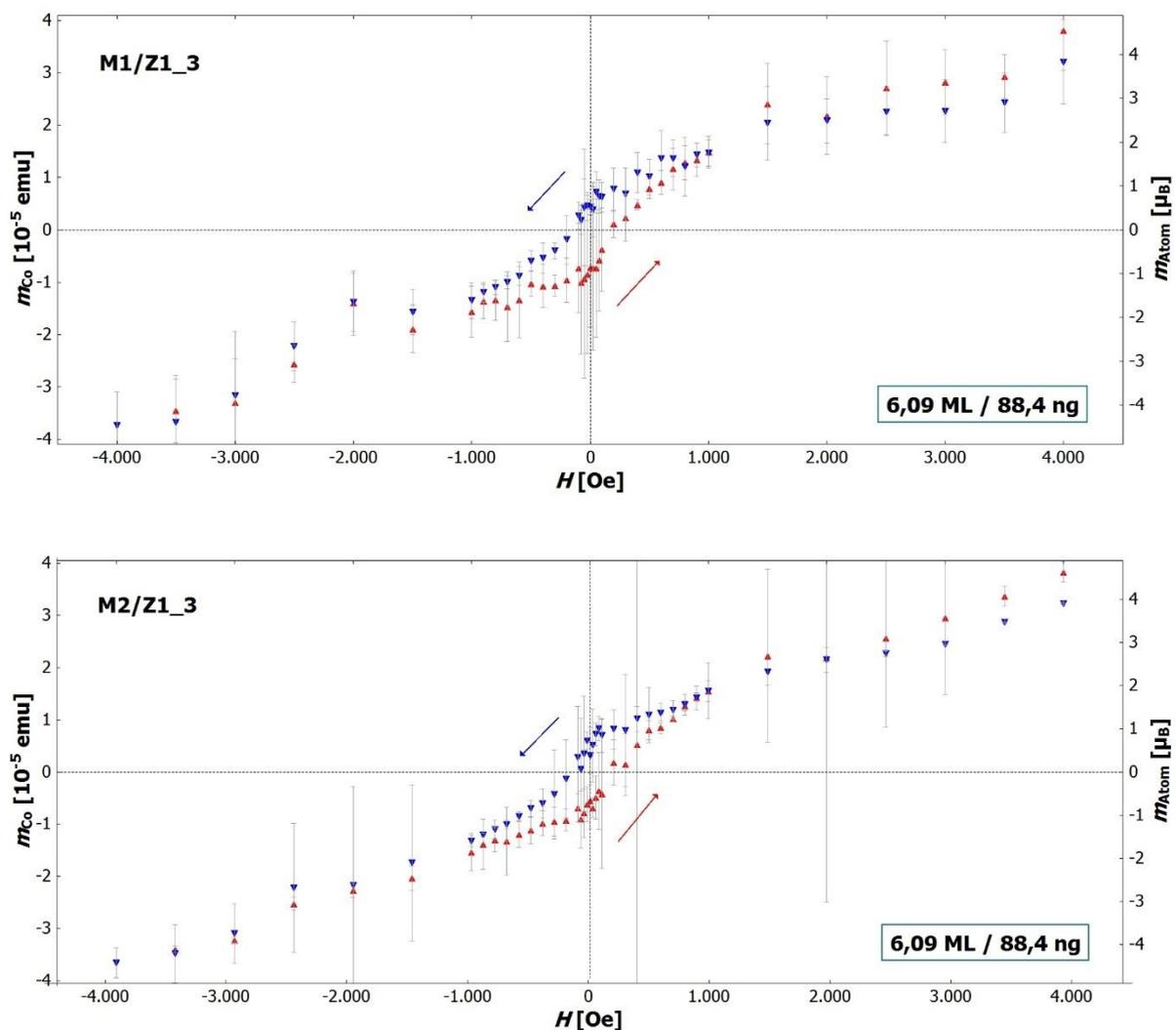


Abbildung 23: Hysteresen des magnetischen Moments ermittelt nach Methode 1 (**M1**) und Methode 2 (**M2**) der nächsthöheren Menge ($x = 3$; 6,09 Monolagen/88,4 ng, grünes Kästchen) an abgeschiedenem Kobalt in Zelle 1. Für weitere Details zur Darstellung an sich siehe Abbildung 21.

Der Trend der Verstärkung des Anstiegs des Sättigungsmoments sowie der allgemeinen Verkleinerung der statistischen Unsicherheiten der Datenpunkte setzt sich mit zunehmender Menge an abgeschiedenem Kobalt fort. Auch in diesem Fall besitzen jedoch Datenpunkte im Bereich hoher Feldstärken teils große Unsicherheiten. Die Aufspaltung der Kurven des Hin- und Rückzyklus ist hier bereits deutlich in einem Bereich von in etwa $[-1500 \text{ Oe}; 1500 \text{ Oe}]$ festzumachen. Größere Unterschiede zwischen den Ergebnissen von Auswertungsmethode 1 und 2 sind für diese Schichtdicke nicht mehr festzustellen.

In der folgenden Abbildung 24 werden die Ergebnisse zur größten abgeschiedenen Menge an Kobalt präsentiert:

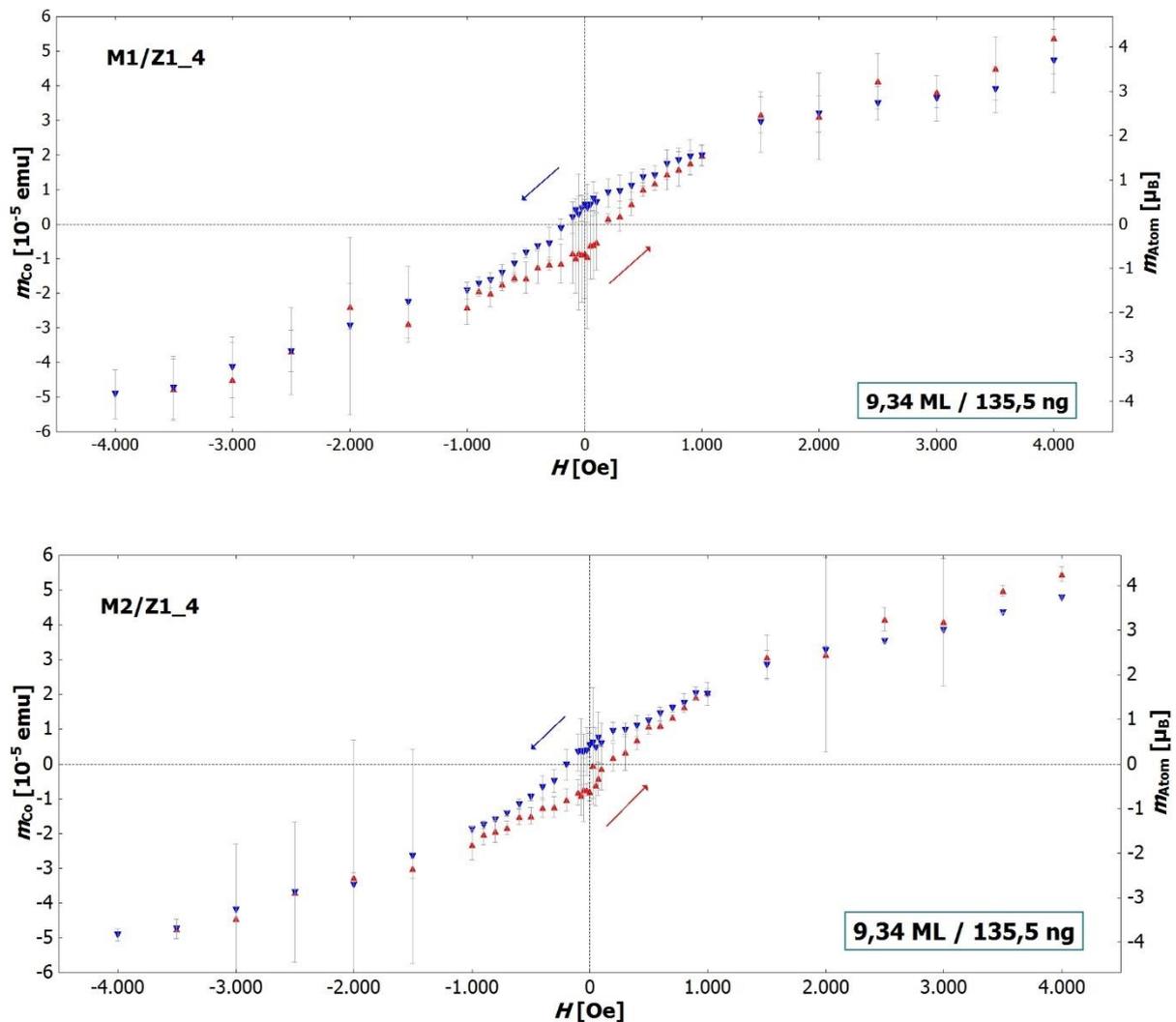


Abbildung 24: Hysteresen des magnetischen Moments ermittelt nach Methode 1 (M1) und Methode 2 (M2) der höchsten Menge ($x = 4$; 9,34 Monolagen, 135,5 ng, grünes Kästchen) an abgeschiedenem Kobalt in Zelle 1. Für weitere Details zur Darstellung an sich siehe Abbildung 21.

Gut sichtbar setzen sich in dieser Abbildung 24 die generellen Trends, welche sich aus dem Vergleich der vorherigen Abbildungen ergaben, auch für die größte Menge an in Zelle 1 abgeschiedenem Kobalt fort.

Zusammenfassend sind folgende Feststellungen extrahieren:

- Unabhängig von der Menge an abgeschiedenem Kobalt und verwandter Auswertungsmethode 1 oder 2 ist für Zelle 1 eine deutliche Hysterese des magnetischen Moments zu beobachten.
- Im Bereich niedriger Feldstärken verkleinert sich die Unsicherheit der Datenpunkte mit zunehmender Menge an abgeschiedenem Kobalt, was aufgrund des vorteilhafteren Signal-Rausch-Verhältnisses zu erwarten ist. Obgleich im Bereich hoher Feldstärken die Signale der Messzelle mit und ohne abgeschiedenes Kobalt im Allgemeinen weit genauer bekannt sind, weisen die Datenpunkte in diesem Bereich teils hohe Unsicherheit auf.
- Der Anstieg des magnetischen Moments im eigentlichen Sättigungsbereich (< -1500 Oe, > 1500 Oe) verstärkt sich mit zunehmender Menge an abgeschiedenem Material, was einhergeht mit verstrichener Zeit.
- Ein klarer Vorteil der Anwendung von Methode 2 zur Auswertung ist vor allem im Bereich größerer Mengen an abgeschiedenem Kobalt nicht zu erkennen.

In den folgenden Abbildungen 25 - 28 sind die Ergebnisse der Methoden 1 und 2 zur Auswertung für Zelle 2 dargestellt. Zu erwähnen hierbei ist, dass im Zuge der Aufnahme der feldspezifischen Signale der Messzelle mit abgeschiedenem Kobalt verglichen mit Zelle 1 in jedem Fall in etwa *nur die Hälfte* an Messungen durchgeführt wurde,

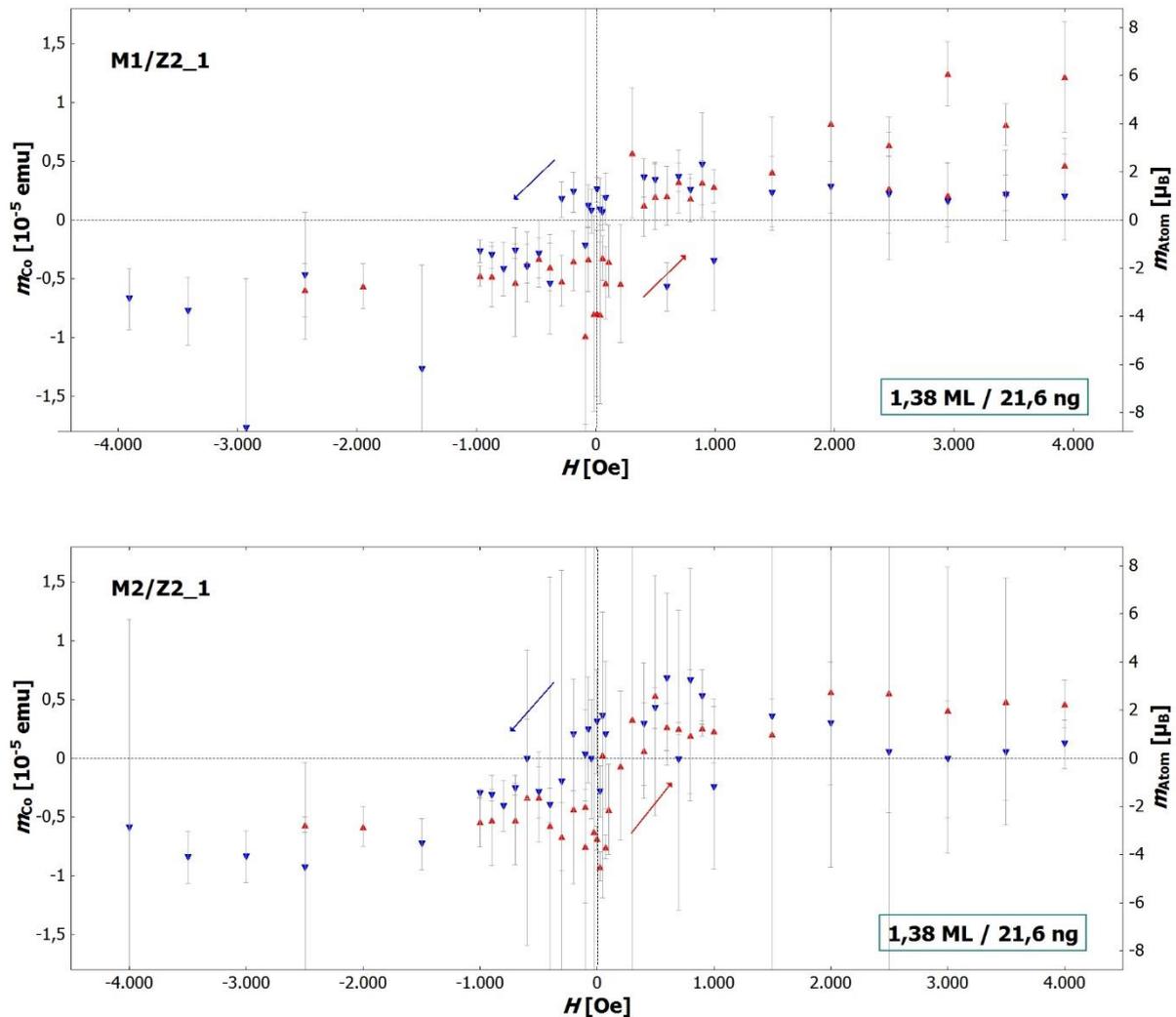


Abbildung 25: Hysteresen des magnetischen Moments ermittelt nach Methode 1 (M1) und Methode 2 (M2) der geringsten Menge 1 (1,38 Monolagen, grünes Kästchen) an abgeschiedenem Kobalt in Zelle 2. m_{Co} ist das magnetische Moment des gesamten abgeschiedenen Kobalts (linke Ordinate), m_{Atom} ist das zugehörige Moment pro Kobaltatom (rechte Ordinate). Die roten Datenpunkte gehören dem Hinzyklus an, die blauen dem Rückzyklus (angedeutet durch Pfeile). Einer möglichst deutlichen Darstellung der Datenpunkte geschuldet, sind die Fehlerbalken nicht immer zur Gänze dargestellt.

In der Betrachtung beider Graphiken in Abbildung 25 ist im Bereich negativer Magnetfelder das Fehlen einiger Datenpunkte für den Hin- und Rückzyklus auffällig. In diesen Fällen existiert zwar ein mittleres Zellsignal, aufgrund von Sprungstellen und Datenpunkten außerhalb des Messbereichs mussten aber alle Messzellensignale mit abgeschiedenem Kobalt aussortiert werden. Dies mag als Hinweis darauf gesehen werden, dass angesichts der Ausschussrate in diesem Fall die Zahl an durchgeführten Messungen zum Erhalt von gesicherten Datenpunkten *zu niedrig* gewählt wurde.

Wie auch im Falle der Hysteresen der in Zelle 1 abgeschiedenen Mengen an Kobalt sind die aus diesen und den folgenden Graphiken ablesbaren charakteristischen Größen der Hysteresen für die Mengen an Kobalt in Zelle 2 in Tabelle 4, Abschnitt 5.4.3.2 aufgelistet.

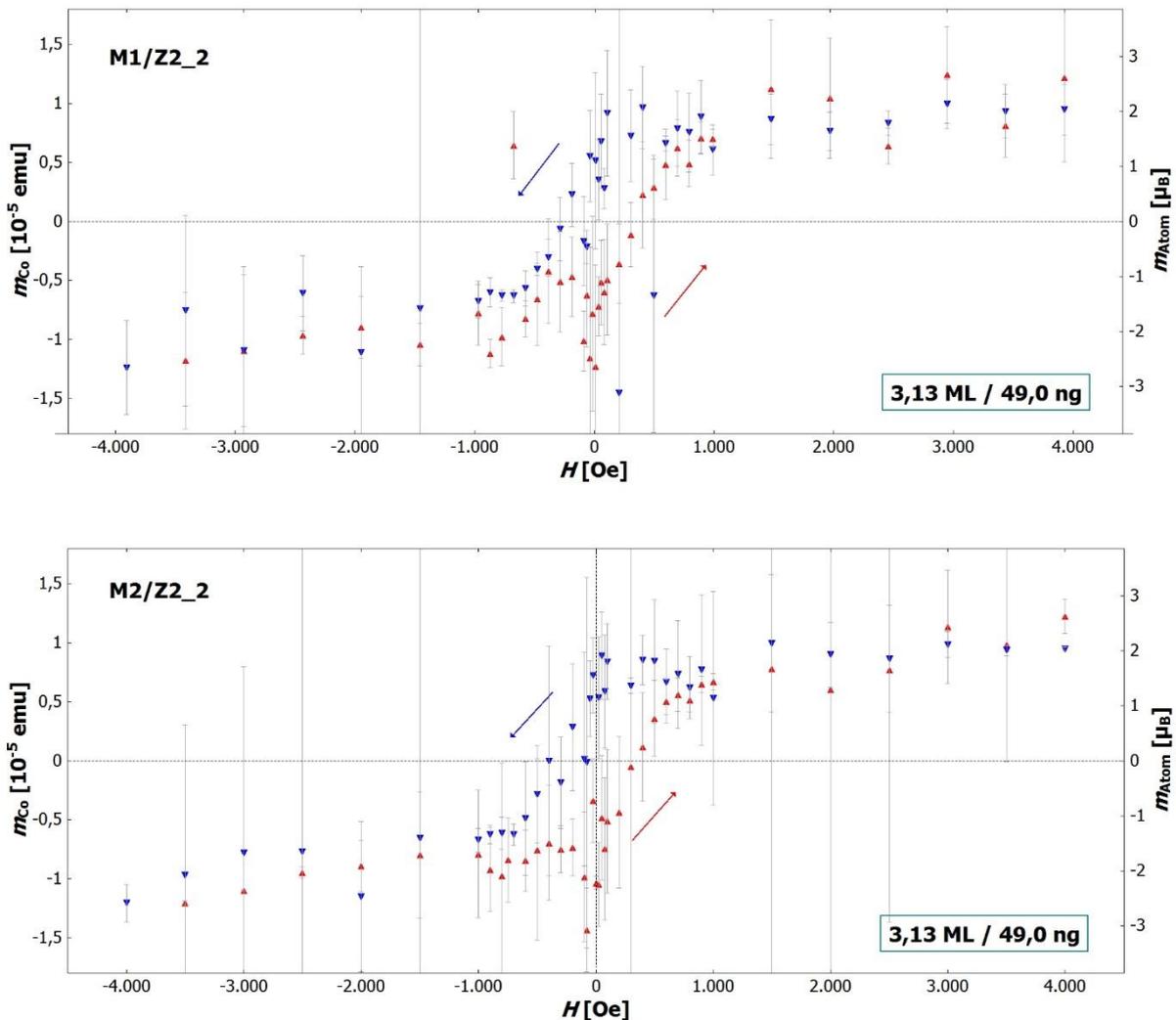


Abbildung 26: Hysteresen des magnetischen Moments ermittelt nach Methode 1 (M1) und Methode 2 (M2) der nächsthöheren Menge ($x = 3$; 6,09 Monolagen/88,4 ng, grünes Kästchen) an abgeschiedenem Kobalt in Zelle 2. Für weitere Details zur Darstellung an sich siehe Abbildung 25.

Vergleicht man die Datenpunkte im Sättigungsbereich dieser beiden Graphiken (Abbildung 26) mit jenen von Zelle 1 (Abbildungen 21 – 24), wird in diesem Fall in guter Näherung ein *konstantes* magnetisches Moment im Sättigungsbereich gemessen.

Auch hier besitzen die Datenpunkte im Bereich hoher magnetischer Feldstärken aber teils sehr große Unsicherheiten.

In der folgenden Abbildung 27 sind die Ergebnisse der Hysterese messung an der drittgrößten Menge an abgeschiedenem Kobalt in Zelle 2 zu dargestellt:

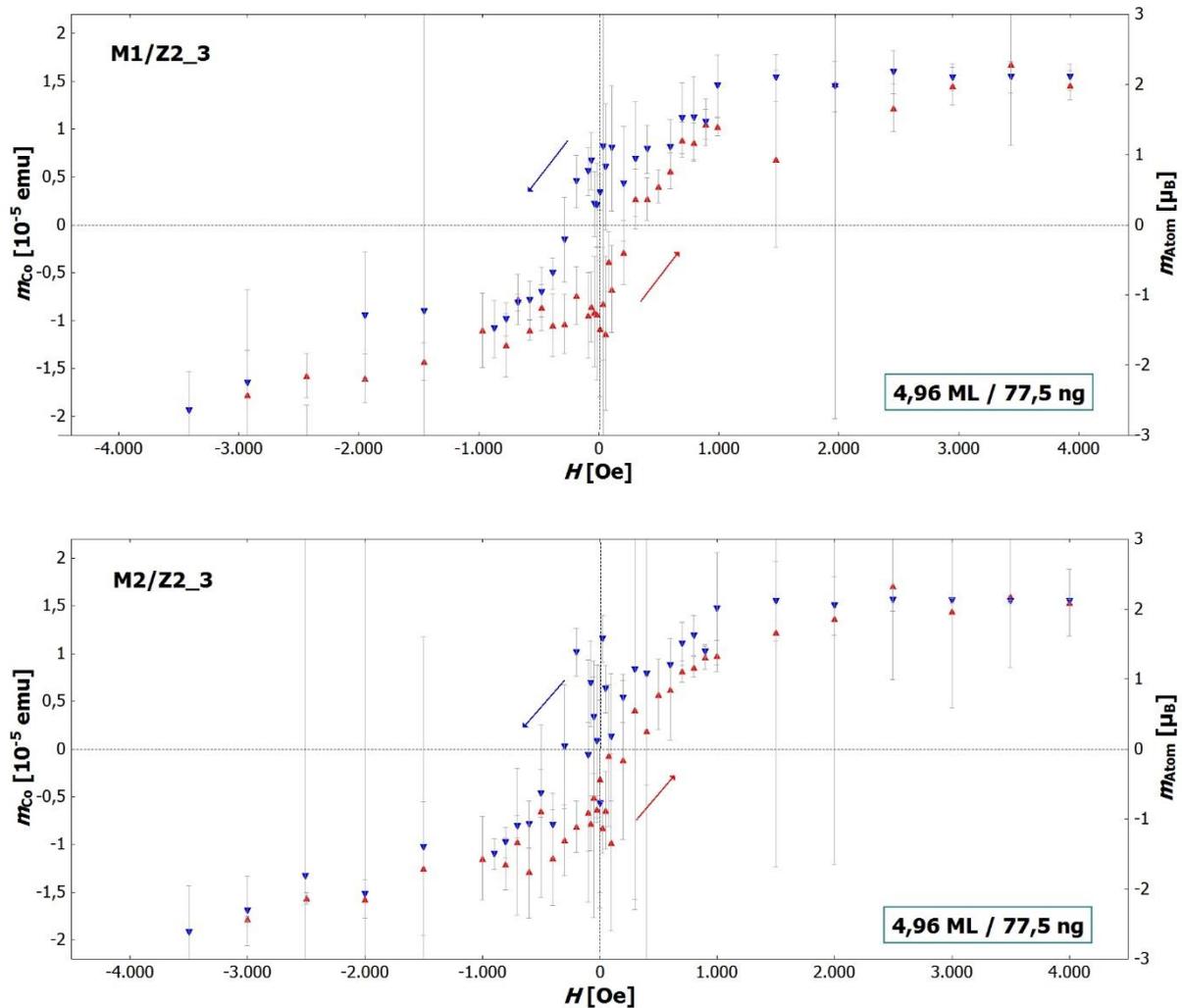


Abbildung 27: Hysteresen des magnetischen Moments ermittelt nach Methode 1 (M1) und Methode 2 (M2) der nächsthöheren Menge ($x = 3$; 4,96 Monolagen/77,5 ng, grünes Kästchen) an abgeschiedenem Kobalt in Zelle 2. Für weitere Details zur Darstellung an sich siehe Abbildung 25.

Auch in diesem Fall nimmt das magnetische Moment für hohe Feldstärke einen mehr oder weniger klar definierten Wert an. Die Unsicherheitsangaben zu allen Datenpunkten sind im Vergleich zu jenen für Zelle 1 größer, was sich im Allgemeinen durch die geringere Anzahl an durchgeführten Messungen zum Signal der Zelle mit abgeschiedenem Kobalt begründet.

Wie auch im Fall von Zelle 1 stimmen die Ergebnisse beider Auswertungsmethoden vor allem im Bereich niedrigerer Feldstärken in guter Näherung überein.

Die Ergebnisse zur vierten und größten Menge an abgeschiedenem Kobalt in Zelle 2 finden sich in der folgenden Abbildung 28:

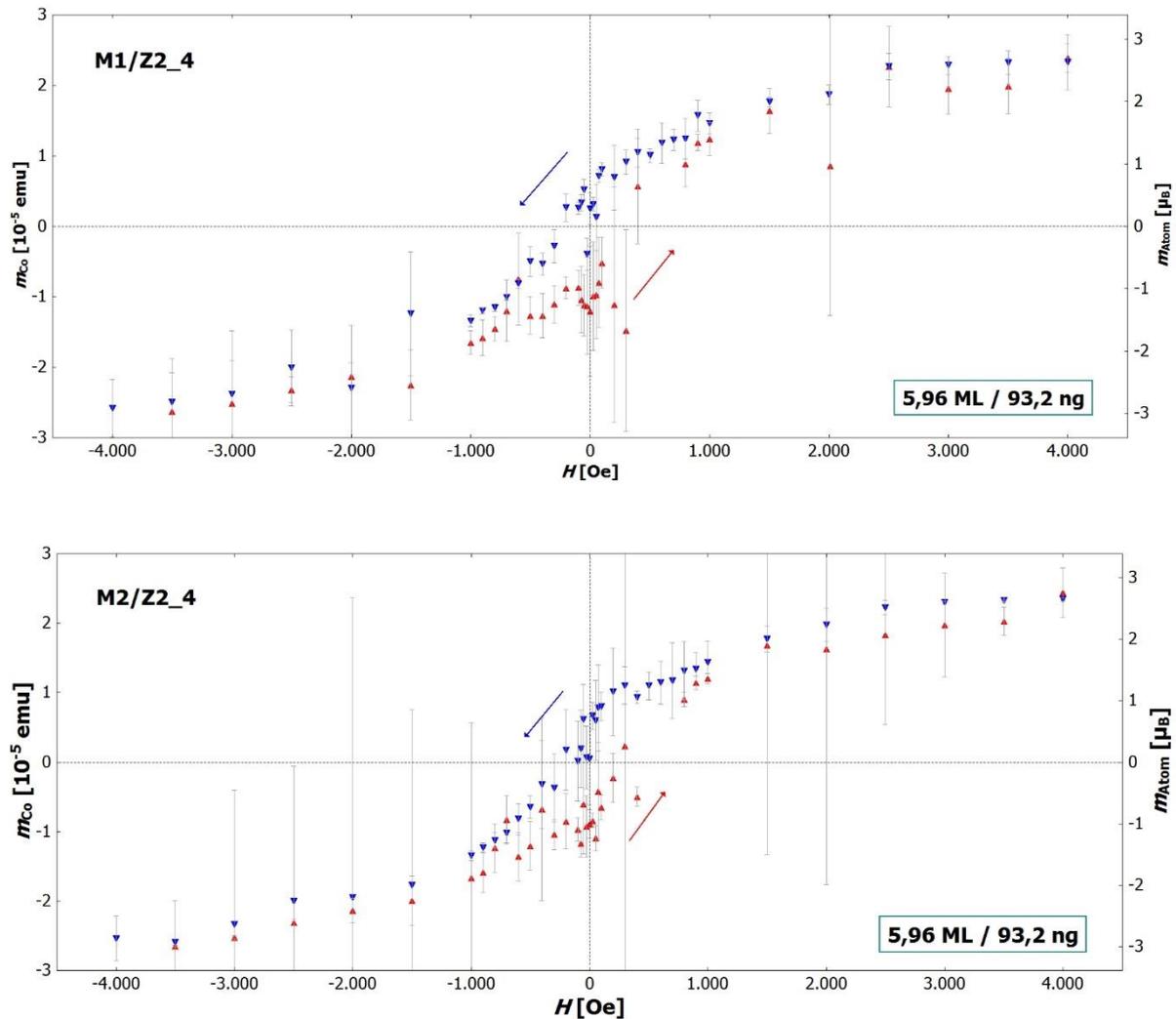


Abbildung 28: Durch Auswertung mittels Methode 1 und 2 berechnete Hysteresen des magnetischen Moments einer Menge von 93,2 ng Kobalt (5,96 Monolagen, grünes Kästchen) in Zelle 2. Für weitere Details zur Darstellung an sich siehe Abbildung 13.

Im Sättigungsbereich ist in diesem Fall ein, verglichen mit den Ergebnissen des 3. Oder 4. Abscheidungszyklus für Zelle 1, geringer Anstieg des magnetischen Moments zu verzeichnen. Wiederum können die Datenpunkte im Sättigungsbereich teils nur mit großer Unsicherheit angegeben werden.

Zusammenfassend lassen sich folgende Feststellungen extrahieren:

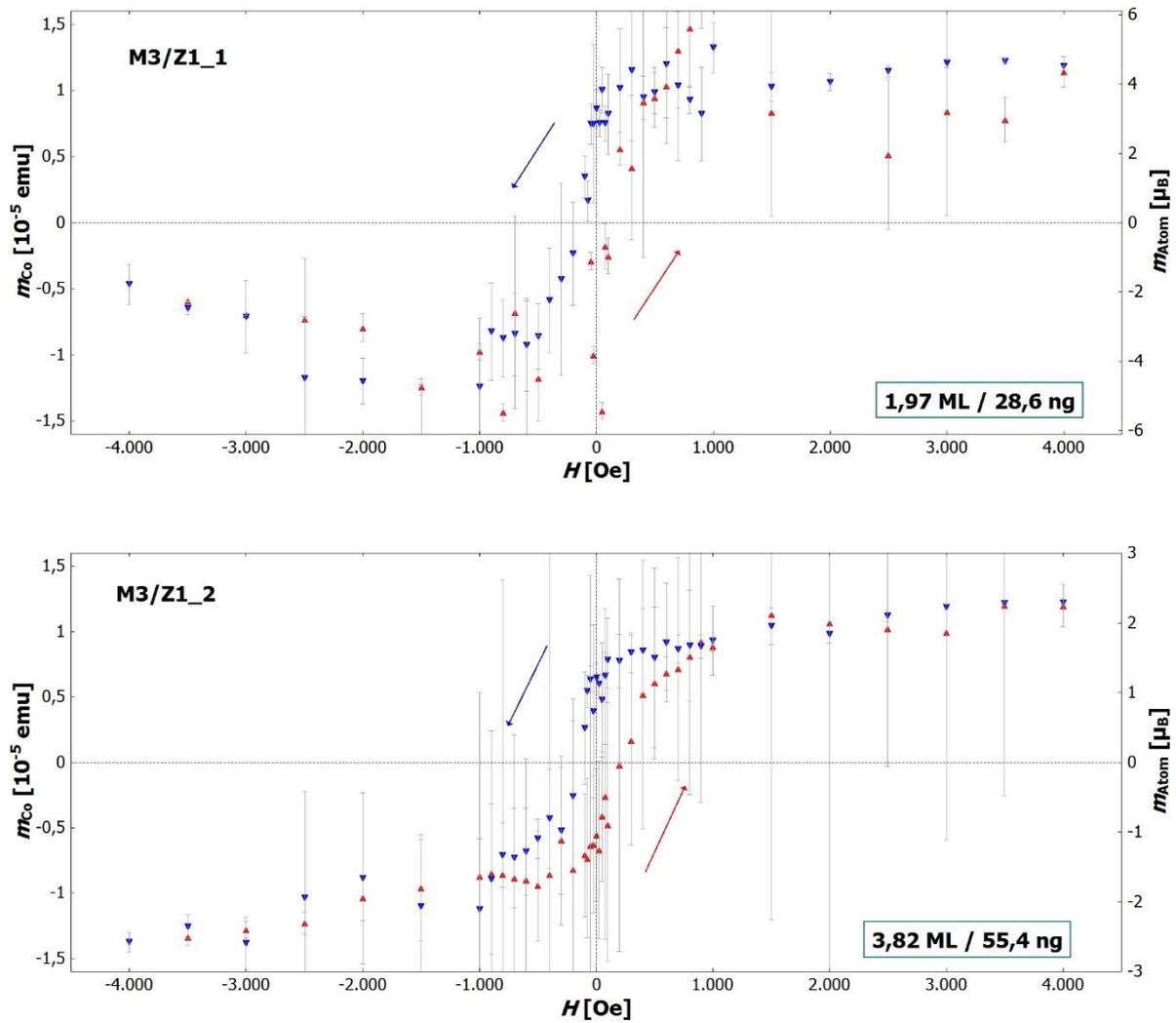
- Ein Anstieg des magnetischen Moments im eigentlichen Sättigungsbereich ($< -1500 \text{ Oe}$, $> 1500 \text{ Oe}$) ist im Fall von Zelle 2 für die erste und zweite vermessene Menge an abgeschiedenem Material nicht auszumachen. Sicherlich für die vierte und unter Umständen auch für die dritte Menge an abgeschiedenem Kobalt ist ein leichter Anstieg des magnetischen Moments zu erkennen, der aber in jedem Fall weit schwächer ausgeprägt ist, als für Zelle 1.
- Im Bereich niedriger Feldstärken verkleinert sich die Unsicherheit der Datenpunkte mit zunehmender Menge an abgeschiedenem Kobalt, was aufgrund des vorteilhafteren Signal-Rausch-Verhältnisses zu erwarten ist. Obwohl die Signale der Messzelle mit und ohne Abscheidung im Bereich hoher Feldstärken im Allgemeinen weit genauer bekannt sind, weisen die Datenpunkte in diesem Bereich teils hohe Unsicherheiten auf. Eben dieses Verhalten war auch für Zelle 1 zu beobachten.
- Verglichen mit Zelle 1 sind die Unsicherheitsangaben der Datenpunkte im Allgemeinen größer, was sich durch die geringere Anzahl an durchgeführten Messungen des Zellensignals mit Kobalt erklärt.
- Ein klarer Vorteil der Anwendung von Methode 2 zur Auswertung ist auch in diesem Fall nicht erkennbar.

Eine Bewertung dieser Beobachtungen wird nach der Präsentation der Ergebnisse zu Methode 3 im folgenden Abschnitt ausgeführt.

5.4.2 Ergebnisse der Anwendung von Methode 3

Mit Methode 3 werden die feldspezifischen Zellensignale basierend auf einem sehr genau bekannten Signal bei einer hohen Feldstärke berechnet (siehe 4.2.2). Durch diese Art der Korrektur werden, bezogen auf die Zellenbeiträge vor allem im Bereich niedriger Feldstärken, keine Unsicherheiten in Form von überlagerten Störsignalen eingebracht. Zudem wird die zeitliche Variation des Zellenbeitrags in Betracht gezogen, die sich gemäß Abbildung 13 als wesentlich herausstellt. Diese Art der Auswertungsmethode kann lediglich für Zelle 1 durchgeführt werden, da in diesem Fall die Amplitude des Hintergrundsignals einen linearen

Zusammenhang mit dem Magnetfeld aufweist. Die Ergebnisse für alle untersuchten Mengen an abgedichtetem Kobalt werden in der folgenden Abbildung 29 präsentiert.



Abbildungsunterschrift siehe nächste Seite.

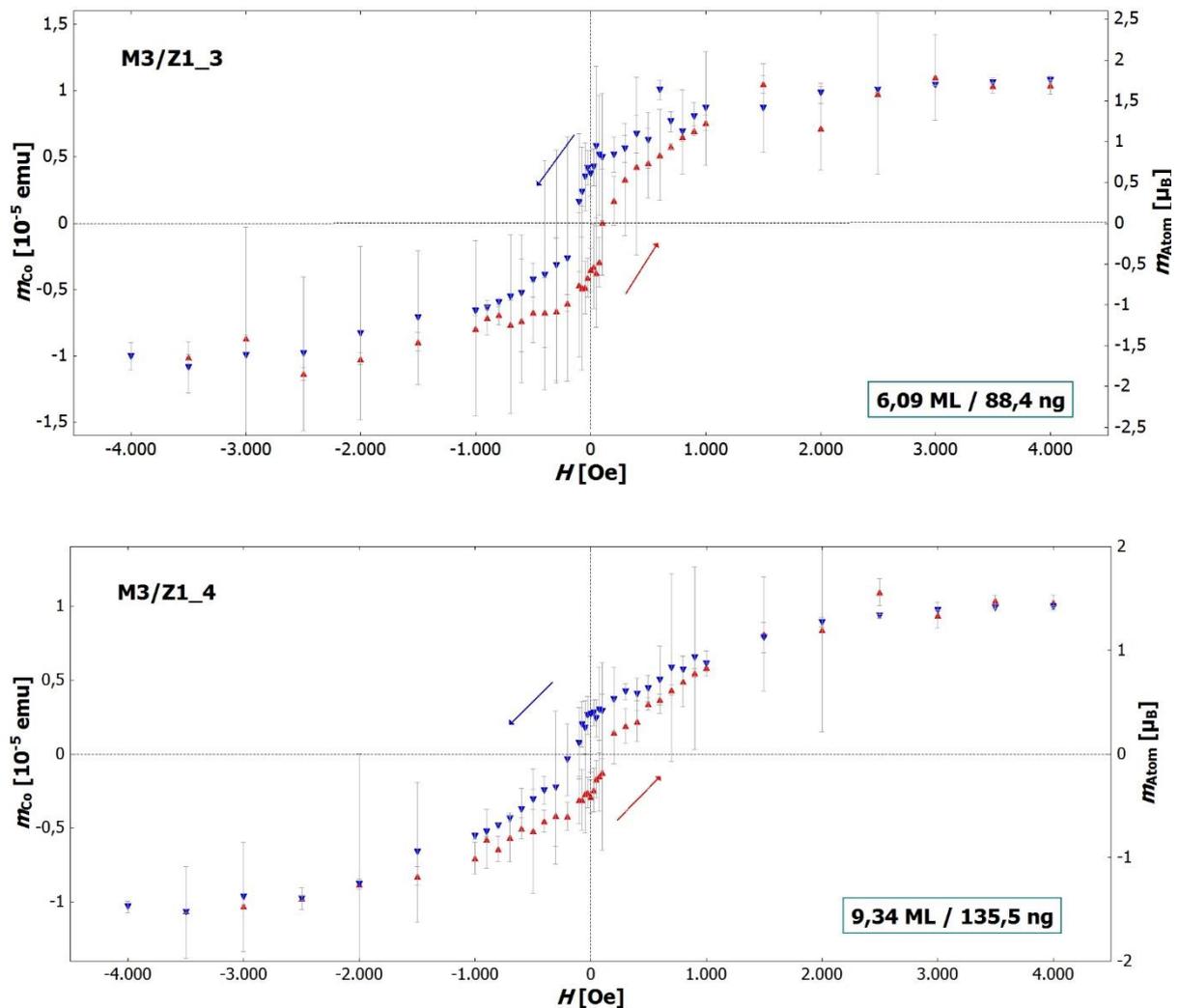


Abbildung 29: Hysteresen des magnetischen Moments ermittelt nach Methode 3 (M3) für die vier Mengen an abgeschiedenem Kobalt ($x = [1, 2, 3, 4]$, grüne Kästchen) in Zelle 1 (Z1). m_{Co} ist das magnetische Moment des gesamten abgeschiedenen Kobalts (linke Ordinate), m_{Atom} ist das zugehörige Moment pro Kobaltatom (rechte Ordinate). Die roten Datenpunkte gehören dem Hinzyklus an, die blauen dem Rückzyklus (angedeutet durch Pfeile). Einer möglichst deutlichen Darstellung der Datenpunkte geschuldet, sind die Fehlerbalken nicht immer zur Gänze dargestellt.

Vergleicht man die mittels Methode 3 erhaltenen Hysteresekurven mit jenen, die man durch Anwendung von Methode 1 und 2 erhalten hatte, lässt sich die Aussage treffen, dass das magnetische Moment in jedem Fall gegen einen mehr oder weniger deutlich erkennbaren Sättigungswert strebt. Für die größte Menge an abgeschiedenem Kobalt wird die Sättigung unter Umständen erst sehr spät erreicht.

Grundsätzlich ist im Vergleich aller Ergebnisse aus diesem Abschnitt und 5.4.1 die Aussage zu treffen, dass sich ein mehr oder weniger konstanter Wert des Sättigungsmoments ausschließlich für die gemäß Methode 3 und bedingt für Methode 1 und 2 im Fall der Daten von Zelle 2 ergibt.

Im Gegensatz zu den beiden anderen Methoden wird im Fall von Methode 3 insbesondere die zeitliche Variation der reinen Messzellensignale in Betracht gezogen. Verwendet man Methode 1 bzw. Methode 2 ist einerseits festzustellen, dass die Erhöhung des Moments im Sättigungsbereich für Zelle 1 grundsätzlich stärker ausgeprägt erscheint, als für Zelle 2. Zudem ist der Anstieg umso größer, je weiter die Zeitspanne zwischen Aufnahme der reinen Zellensignale ganz zu Beginn der Messungen an einer Zelle und Aufnahme der Datensätze an der Zelle mit abgeschiedenem Kobalt anwächst. Da mit jedem neuen Zyklus die Abscheidung einer größeren Menge an Kobalt durchgeführt wurde, wäre ein Zusammenhang mit der Menge an abgeschiedenem Material durchaus denkbar.

Zu beachten ist, dass im Falle der Methoden 1 und 2 die feldspezifischen Messzellensignale gesammelt noch vor dem Beginn der ersten Messung an der Zelle mit abgeschiedenem Co durchgeführt wurden. Damit liegt zwischen den Messungen des Messzellenbeitrags und den eigentlichen Hysteresemessungen eine zunehmend lange Zeitspanne, während derer sich das Zellensignal gemäß Abbildung 13 ganz erheblich verändern kann. Die Erhöhung des Anstiegs innerhalb des Sättigungsbereichs ist damit höchstwahrscheinlich der zeitlichen Variation des Messzellenbeitrags zuzuschreiben.

Zur Untermauerung dieser Behauptung lassen sich einige weitere Indizien finden: Einerseits ist zu beobachten, dass im Fall von Zelle 2 das Sättigungsmoment im Fall der ersten beiden Hysteresemessungen, also jenen, die im geringsten zeitlichen Abstand zur Messung der Zellensignale ausgeführt wurden, nahezu konstant erscheint. Für die dritte und vierte Hysteresemessung ist ein geringer Anstieg im Bereich des Sättigungsmoments zu verzeichnen. Dies stimmt mit der Beobachtung einer bei weitem geringeren zeitlichen Variation des Messzellensignals für Zelle 2 überein. Andererseits ist ein etwaiger Anstieg des magnetischen Moments im Sättigungsbereich für Zelle 1 bei der Verwendung von Methode 3, die explizit die zeitliche Variation des Zellensignals beachtet, nicht mehr festzustellen, was als stärkstes Anzeichen dafür gesehen werden kann, dass das ein nicht konstantes Sättigungsmoment durch die zeitliche Variation des Zellensignals verursacht wird.

5.4.3 Weitere Auswertungsschritte zu den Hysteresen

In den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 wurden verschiedene Methoden zur Ermittlung des feldabhängigen reinen Kobaltsignals beschrieben.

Ganz grundsätzlich ist die Feststellung zu treffen, dass die Messdaten unabhängig von der jeweils abgeschiedenen Kobaltmenge, der Zelle, in der abgeschieden wurde sowie der verwendeten Methode zu Korrektur bezüglich des Messzellenbeitrags eine mehr oder weniger ausgeprägte Hysterese zeigen. Aufgrund der teils großen Unsicherheit des feldabhängigen magnetischen Moments stellt es sich dabei aber als relativ schwierig heraus, charakteristische Größen der Hysteresekurven abzulesen bzw. deren Form im Vergleich zu beurteilen, was jedoch nicht zuletzt für eine Bewertung der unterschiedlichen Auswertungsmethoden und damit die Verlässlichkeit der Daten signifikant wichtig erscheint. Die Hysterese betreffende wichtige charakteristische Größen sind die Koerzitivfeldstärke H_C , die Remanenz m_R , das Sättigungsmoment m_S und nicht zuletzt die Symmetrie der Hysteresekurven.

In diesem Sinn soll in den folgenden Abschnitten die Verwendung eines Glättungsalgorithmus beschrieben werden, durch dessen Anwendung die Form der Hysteresen klarer zu Tage tritt und charakteristische Größen einfacher abgelesen werden können.

5.4.3.1 Anwendung der LOWESS-Glättung und Charakterisierung der Hysteresekurven

Als die mathematisch am einfachsten durchführbare und verlässlichste Methode kontinuierlich Hysteresekurven auf Basis der Daten zu erhalten, stellt sich die Verwendung einer Glättungsfunktion für die jeweils zu einem Hysteresehalbzyklus gehörigen Datenpunkte heraus. Zu Betrachtungszwecken werden für die Anwendung der Glättungsfunktion jene Hysteresekurven von Zelle 1 gewählt, für die eine Berechnung des Messzellenbeitrags möglich war. Die Glättung an sich wird mittels der LOWESS (locally weighted scatterplot smoothing)-Regressionsmethode [25] vollzogen, im Zuge derer die Anzahl an Iterationsschritten sowie die Größe des lokalen Regressionsintervalls um jeden Punkt definiert werden muss.

Hinsichtlich der Iterationsschritte sind in keinem Fall mehr als zwei nötig. Die Nachbarschaft um jeden Punkt wird vorerst als Erfahrungstatsache auf 20 % der Datenpunkte festgesetzt. Durch diese Wahl wird die ermittelte Funktion einerseits unempfindlich gegen eine kleine Anzahl von Datenpunkten, die vom Wert her stark von den restlichen im jeweiligen Intervall

abweichen, andererseits werden die Datenpunkte eines Halbzyklus aber so genau wie möglich wiedergegeben. Das Ergebnis der Anwendung des Glättungsalgorithmus ist in der folgenden Abbildung für die auf Basis von Methode 3 für die zweite Menge an abgeschiedenem Kobalt beispielhaft dargestellt:

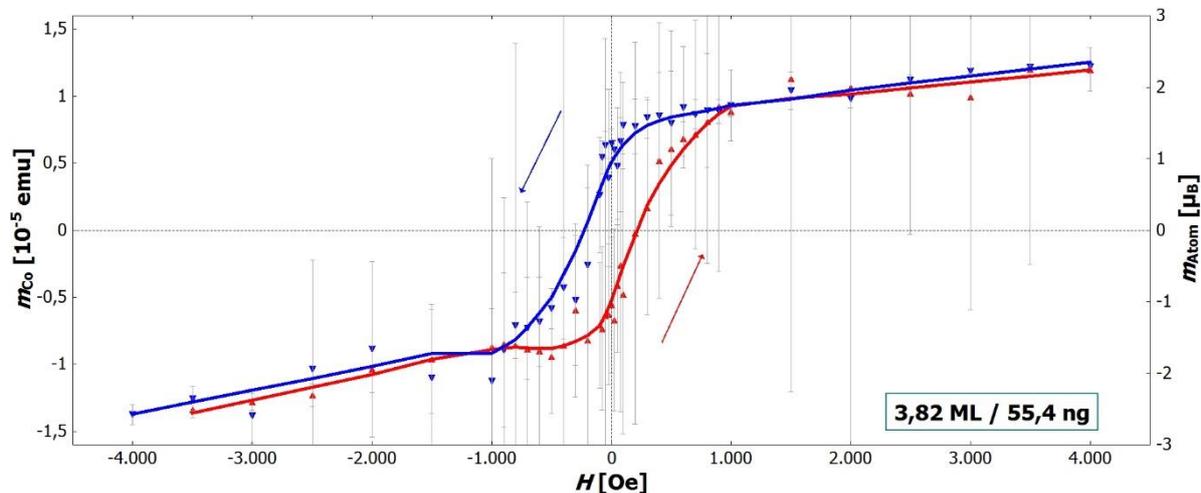


Abbildung 30: Anwendung des LOWESS-Glättungsalgorithmus auf die Datenpunkte des Hin- und Rückzyklus aus Abbildung 29 b.

Hinsichtlich des Ablesens der Remanenz und Koerzitivfeldstärke der Hysterese wie auch ihrer Form stellt sich der Magnetfeldbereich $[-1000 \text{ Oe}; 1000 \text{ Oe}]$ als interessant heraus. In der folgenden Abbildung 31 werden die Hysteresekurve aus diesem Grund ausschließlich in diesem Bereich dargestellt.

Neben einem Vergleich der Form der Hysteresekurven für die unterschiedlichen Methoden zur Berechnung des Kobaltsignals wird ein Vergleich der Hysteresekurven für dieselbe Methode aber bei einer unterschiedlichen Menge an abgeschiedenem Material angestrebt. Damit ließen sich etwaige Drehungen der Vorzugsrichtung des magnetischen Moments in Abhängigkeit der Schichtdicke detektieren. Um einen solchen Vergleich durchzuführen, wird das feldabhängige magnetische Moment des abgeschiedenen Kobalts auf das jeweilige Sättigungsmoment μ_S normiert. Für die Angabe eines Sättigungsmoments werden in jedem Fall die Datenpunkte in den Bereichen $> 2000 \text{ Oe}$ bzw. $< -2000 \text{ Oe}$ herangezogen. Im Bereich zwischen $\pm 1000 \text{ Oe}$ und $\pm 2000 \text{ Oe}$ kann im Allgemeinen nicht klar entschieden werden, ob die magnetischen Momente für Hin- und Rückzyklus noch voneinander abweichen oder schon in Sättigung sind. Für die Hysteresekurven, welche unter Verwendung der berechneten Messzellensignale (4.2.2) erstellt wurden, werden jeweils alle betragsmäßigen magnetischen Momente in den Bereichen $> 2000 \text{ Oe}$ bzw. $< -2000 \text{ Oe}$ gemittelt, um Sättigungsmomente zu erzeugen. Diese

Vorgehensweise scheint gerechtfertigt, da die mittleren Sättigungsmomente als wichtiges Ergebnis zur Symmetrie der Hysteresekurven in beiden Bereichen betragsmäßig übereinstimmen.

Für die Hysteresekurven andererseits, die unter Verwendung von gemessenen Messzellensignalen (4.2.1) erstellt wurden, ist, zumindest für Zelle 1, von einer Mittelwertbildung der Datenpunkte in diesen Bereichen abzusehen, da in den meisten Fällen kein klarer Sättigungswert für das magnetische Moment zu ermitteln ist. Um trotzdem einen Vergleich der Form der einzelnen Hysteresekurven durchführen zu können, ist eine einheitliche Vorgehensweise in diesem Fall erforderlich. Dementsprechend werden in diesem Fall immerzu die magnetischen Momente für ± 1000 Oe und ± 1500 Oe gemittelt.

Mit den auf diese Arten erhaltenen Sättigungsmomenten lässt sich in der Folge eine Normierung aller Magnetisierungsdaten durchführen, was schlussendlich einen Vergleich der Form der Hysteresekurven an sich zulässt. In der folgenden Abbildung 31 sind dementsprechend beispielhaft die normierten Hysteresekurven aus Abbildung 29 (Methode 3, Zelle 1) links und aus den Abbildungen 25 - 28 (Methode 2, Zelle 2) rechts für jeweils drei der vier vermessenen Schichtdicken zusammen mit der jeweiligen Glättungsfunktion wiedergegeben. Die Daten für die kleinste Menge an abgeschiedenem Material lassen in ihrer Betrachtung zwar eine Hysterese erahnen, aufgrund der großen Unsicherheit in der Angabe der Datenpunkte bzw. wegen für manche Felder nicht vorhandene Datenpunkte ist aber keine sinnvolle Glättungsfunktion eruiert. Diese Daten sind aus diesem Grund nicht dargestellt.

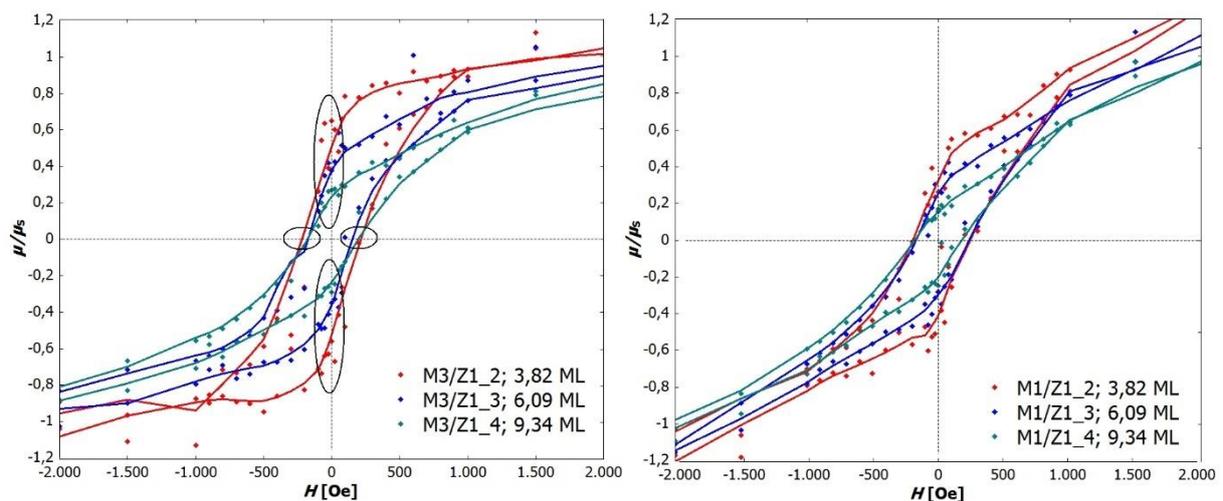


Abbildung 31: Vergleich der normierten Hysteresekurven zu Zelle 1 (Z1) für jeweils drei verschiedene Mengen abgeschiedenen Materials ($x = 2, 3, 4$). Für die Datenpunkte links wurde die Korrektur mit Methode 3 (M3) ausgeführt, in der rechten Abbildung mit Methode 2 (M2). Links wurden mit schwarzen Ellipsen jene Bereiche umkreist, innerhalb derer die das Verhältnis Remanenz zu Sättigungsmoment bzw. die Koerzitivfeldstärke abgelesen werden kann.

Vergleicht man die Hysteresekurven unterschiedlicher Schichtdicken miteinander, so scheint ein grundsätzlicher Trend im Falle beider Auswertungsmethoden klar erkennbar: Etwas unintuitiv im Hinblick auf die zuvor dargestellten Hysteresemessungen gehen die Magnetisierungskurven mit wachsender Schichtdicke immer später (d.h. bei höheren Feldern) in Sättigung. Die grüne Hysteresekurve, das ist jene für die dickste Schicht, übersteigt hinsichtlich der Sättigungsmagnetisierung alle anderen Kurven, normiert auf die Sättigungsmagnetisierung bleibt sie aber für hohe Felder hinter all den anderen Kurven zurück. In diesem Verhalten stimmen die Kurven, welche mit berechneten und gemessenen Zellensignalen ermittelt wurden, überein, wenn auch jene Hysteresekurven, auf Basis gemessener Zellensignalen ermittelt wurden, mit einem linearen Anteil überlagert scheinen und der Effekt etwas schwächer ausgeprägt ist.

Für Zelle 2 war nur die Anwendung der Methoden 1 und 2 möglich. Die Ergebnisse beider Methoden sind äquivalent und das Verhalten der Hysteresekurven im Vergleich mit den Ergebnissen für Zelle 1 (Abbildung 31) zwar etwas schwächer ausgeprägt, aber vom Trend her gleich:

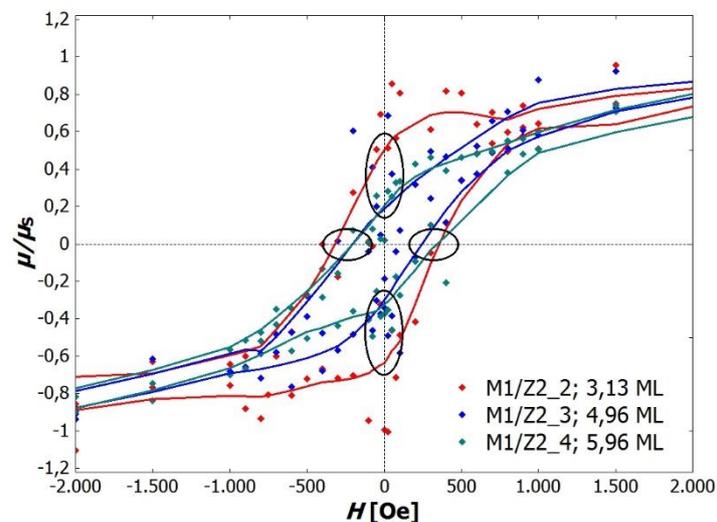


Abbildung 32: Vergleich der normierten Hysteresekurven zu Zelle 2 (Z2) für jeweils drei verschiedene Mengen abgeschiedenen Materials ($x = 2, 3, 4$) gemäß Methode 1 (M1). Die Ergebnisse von Methode 2 sind äquivalent zu diesen. Mit schwarzen Ellipsen jene Bereiche umkreist, innerhalb derer die das Verhältnis Remanenz zu Sättigungsmoment bzw. die Koerzitivfeldstärke abgelesen werden kann.

Im nächsten Abschnitt werden, soweit eindeutig ermittelbar, charakteristische Größen der Hysteresekurven, welche aus diesen Graphiken eruiert werden können, für die einzelnen Methoden und Zellen zusammengestellt. Zudem soll der Trend der Änderung der

Vorzugsrichtung zur Orientierung der Elektrodenfläche bzw. dem Magnetfeld in Bezug gesetzt werden.

5.4.3.2 Hysteresekurven – Charakteristika

In den Grundlagen beschrieben wurden einige charakteristische Größen, mithilfe derer Aussagen über das Magnetisierungsverhalten von hysteretischem Material getroffen werden können und damit Rückschlüsse auf die magnetischen Eigenschaften gezogen werden können. Zur Charakterisierung als besonders geeignet stellt sich neben dem Sättigungsmoment m_S und der Koerzitivfeldstärke H_C das Verhältnis von Remanenz (m_R) und dem Sättigungsmoment heraus. Es gibt, wie beschrieben, ein Maß für die Tendenz zur Stabilisierung der jeweiligen untersuchten Komponente hinsichtlich der von außen vorgegebenen Feldrichtung an. Um Betrachtungen hinsichtlich dieser Größe in Abhängigkeit der einzelnen Schichtdicken im Vergleich durchzuführen, erweist sich die Art und Weise der Darstellung, nämlich normiert auf das Sättigungsmoment, als besonders gut. Die gewünschte Größe ist direkt als der jeweilige Schnittpunkt der Hysteresekurven mit der y-Achse ablesbar (siehe z.B. Abbildung 31, schwarze Ellipsen). Auch die Koerzitivfeldstärke kann ohne Bedenken aus diesen Abbildungen abgelesen werden, da sie von der Normierung nicht beeinflusst wird. Die ermittelten Werte für dieses Verhältnis sind in der folgenden Tabelle 4 für jede Menge an abgeschiedenem Material sowie die verschiedenen Korrekturmethode.

Tabelle 4: Charakteristika der Hysteresekurven, welche mit den verschiedenen Methoden erstellt wurden. Die Datenpaare bestehen jeweils aus den Werten für Hinzyklus und Rückzyklus.

d Schichtdicke des abgeschiedenen Materials

m_S Absolutes Sättigungsmoment [μ_B]

$\frac{m_R}{m_S}$ Verhältnis der Remanenz zum Sättigungsmoment

H_C Koerzitivfeldstärke [Oe]

Zelle 1	Methode 1			Methode 2			Methode 3		
d_{Co}	H_C	$\frac{m_R}{m_S}$	μ_S	H_C	$\frac{m_R}{m_S}$	m_S	H_C	$\frac{m_R}{m_S}$	μ_S
3,8	230/180	0,3/0,4	-	230/180	0,3/0,4	-	220/230	0,5/0,5	2,2/2,2
6,1	230/180	0,2/0,3	-	230/180	0,2/0,3	-	150/170	0,4/0,4	1,8/1,6
9,3	160/180	0,2/0,2	-	160/180	0,2/0,2	-	190/170	0,2/0,2	1,7/1,7

Zelle 2	Methode 1			Methode 2		
d_{Co}	H_C	$\frac{m_R}{m_S}$	m_S	H_C	$\frac{m_R}{m_S}$	m_S
3,1	350/320	0,6/0,5	2,2/2,2	340/320	0,5/0,5	2,2/2,2
5,0	340/310	0,3/0,2	2,0/1,6	330/310	0,3/0,2	2,0/1,6
6,0	350/300	0,3/0,2	2,2/2,2	340/320	0,3/0,2	2,1/2,2

Hinsichtlich der Angabe einer Unsicherheit sollten im Falle der Koerzitivfeldstärken in jedem Fall Abweichungen von 40 % des jeweils angegebenen Wertes veranschlagt werden, im Fall des Sättigungsmoments zumindest 20 %.

Für die Koerzitivfeldstärke von reinem Kobalt unterschiedlicher Kristallstruktur findet man in der Literatur je nach Experiment und insbesondere je nach Zeitskala des Experiments Werte im Bereich von [10 Oe; 900 Oe]. Aus den obigen Hysteresemessungen ergibt sich über die einzelnen Schichtdicken hinweg ein nahezu konstanter Wert für die Koerzitivfeldstärke zwischen 150 Oe und 350 Oe.

Das Verhalten des Quotienten $\frac{m_R}{m_S}$ in Abhängigkeit der Schichtdicke wird im folgenden Kapitel 6 diskutiert.

6 Diskussion

6.1 Diskussion der physikalischen Messergebnisse

6.1.1 Erhöhtes magnetisches Moment

Auf Basis von Messdaten, welche zwischen den Hysteresemessungen (3.3.2.1) aufgenommen wurden, lässt sich das atomare magnetische Moment mit der für diese Arbeit bestmöglichen Genauigkeit abschätzen. Gefunden wurde eine eindeutige Erhöhung des Moments hin zu kleinen Schichtdicken. Bezogen auf das Bulk-Moment eines Kobaltatoms (hcp-Struktur; $1,72 \mu_B$) wurde für die geringste untersuchte Schichtdicke von 1,4 ML eine Erhöhung von ganzen $(54,6 \pm 21,4) \%$ berechnet.

Ogleich die erhaltenen Werte, wie dieser, nur mit einer relativ großen Unsicherheit angegeben werden können, stimmen sie mit dem generellen Verhalten eines vergrößerten atomaren Moments überein, für das in der Literatur mannigfaltige Referenzen existieren, die sowohl Ergebnisse experimenteller Messungen sind wie auch Resultat der Simulation theoretischer Modelle.

Zuerst soll hier auf die Übereinstimmung mit den Daten von S. Topolovec [4] hingewiesen werden, der im Zuge seiner Doktorarbeit jene elektrochemischen Zellen in ihrer endgültigen Form entwickelt hat, an welchen die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen durchgeführt wurden. Die Versuche wurden mit dem gleichen Instrumentarium unter gleichen Bedingungen ausgeführt. Innerhalb der Unsicherheitsbereichs stimmen sowohl die Höhe als auch der schichtdickenabhängige Verlauf mit seinen Ergebnissen überein.

Da keine Untersuchungen zur Strukturaufklärung des abgeschiedenen Kobalts durchgeführt wurden, ist ein exakter Vergleich mit Literaturdaten hinsichtlich der Struktur der Kobaltabscheidung nicht möglich, unter Umständen aber auch nicht nötig. Sowohl Kobaltcluster, welche hinsichtlich des atomaren Moments für verschiedene Temperaturen und Atomzahlen z.B. von Billas et al. [26] untersucht wurde, als auch für eine bzw. mehrere Monolagen von Kobalt, wie sie von Hjortstam et al. [27] bzw. Shick et al. [28] untersucht wurden, ergibt sich ein vergrößertes atomares Moment. Zugeschrieben wird dieses der, bezogen auf das Bulk, einer in jedem Fall drastisch erhöhten Anzahl von Oberflächenatomen in Strukturen dieser Art. Aufgrund der niedrigen Koordinationszahl solcher Atome besitzen sie eine veränderte elektronische Struktur. Vor allem Simulationen geben Aufschluss über die

daher rührenden Konsequenzen für den Spin- bzw. Bahnbeitrag zum atomaren Moment. Berechnungen legen nahe, dass beide Anteile im Vergleich zum Bulk erhöht sind [27]. Simulationen von Šipr et al. [29] zeigen dabei, dass die Erhöhung zudem vom Substrat abhängig ist. Ein Substrat bestehend aus Gold induziert demnach selbst ein vergleichsweise kleines magnetisches Moment, welches aber ebenfalls zur Erhöhung beiträgt. Eine sehr ausführliche Zusammenstellung der Ergebnisse von für ultradünne Co-Filmen auf den verschiedenen Substraten findet sich in Kapitel 5.6. der Zusammenstellung von Vaz et al. [1].

6.1.2 Vorzugsrichtung der Magnetisierung

In Abschnitt 5.4.3.2 wurden die Hysteresemessungen der drei dicksten Schichten für Zelle 1 und Zelle 2 auf die Sättigungsmagnetisierung normiert jeweils im Vergleich dargestellt. Aus den Schnittpunkten der Hysteresekurven mit der y-Achse lässt sich dabei jeweils direkt das Verhältnis $\frac{m_R}{m_S}$ ablesen, das ein direktes Maß für die *Tendenz zur Stabilisierung* des magnetischen Moments in die jeweilige Richtung darstellt.

Unabhängig von der verwendeten Methode ist die bevorzugte Ausrichtung des magnetischen Moments im Fall beider Zellen für jede Schichtdicke in-plane gerichtet, was die -zumindest für kleine Schichtdicken- relativ hohen Werte von $\frac{m_R}{m_S}$ vermuten lassen. Mit steigender Schichtdicke nimmt die Tendenz zur Stabilisierung der in-plane-Komponente in erster Näherung linear ab. Dabei muss erwähnt werden, dass die Unsicherheit in der Angabe der $\frac{m_R}{m_S}$ -Werte im Allgemeinen relativ hoch ist, was durch die Verwendung eines Glättungsalgorithmus bedingt ist, welcher eckige Kurvenverläufe naturgemäß im Allgemeinen überzeichnet rund darstellt.

Die Beobachtung einer in-plane-Vorzugsorientierung des magnetischen Moments geht einher mit den Beobachtungen von Bubendorff et al., die mittels MOKE das Hystereseverhalten von abgeschiedenem Kobalt auf einem Au(111)-Substrat untersucht haben [30]. Wie im Fall der vorliegenden Arbeit wurden Co-Schichten mit Dicken im Bereich weniger Monolagen abgeschieden. Anders als in der vorliegenden Arbeit wird die Abscheidung allerdings potentiostatisch durchgeführt.

Eine Variation der konstanten *Überspannung* während der Abscheidung stellt sich dabei laut Bubendorff als maßgeblicher Einflussfaktor auf die Orientierung der leichten Richtungen des abgeschiedenen Kobalts heraus. Die Vorzugsorientierung des magnetischen Moments wird

dabei offenbar durch Unterschiede im Strukturbildungsprozess während der Co-Abscheidung für unterschiedlich hohe Überspannungen bedingt.

Im Falle geringer Überspannungen findet die primäre Keimbildung hauptsächlich an in jedem Fall vorhandenen Stufen des Goldsubstrats statt. Von diesen Keimen ausgehend bildet sich schon für geringste Mengen an abgeschiedenem Kobalt eine uniforme Co-Schicht aus, für die die Vorzugsrichtung des magnetischen Moments in-plane orientiert ist. Schon für geringfügig höhere Überspannungen andererseits ist nach dem primären Nukleationszyklus weitere Keimbildung zu beobachten, was anstatt eines uniformen Films einen Film körniger Struktur ergibt. Bedingt durch eine vergrößerte Anzahl von Atomen an Grenzflächen bzw. durch die körnige Struktur sollten diese Filme erhöhte Beiträge der Oberflächenanisotropie bzw. Formanisotropie besitzen, was zu einer Stabilisierung der out-of-plane-Komponente führt.

Angewandt auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, müssen diese Feststellungen auf den Fall cyclovoltammographischer Messungen übertragen werden. Im Zuge der Abscheidung einer wachsenden Menge an Kobalt wurde die Überspannung für die erste Schichtdicke sehr niedrig gewählt. Gemäß den Beschreibungen sollte in diesem Fall ein uniformer Film mit einer in-plane-Vorzugsorientierung vorhanden sein, was mit den Daten der vorliegenden Arbeit übereinstimmt. Für zunehmend höhere Umkehrpotentiale, was größeren Überspannungen entspricht, wird gemäß den Beschreibungen ein zunehmender Teil des Kobalts unter mehr oder weniger ausgeprägter, ständiger Keimbildung abgeschieden. Das heißt, es ist kein schichthaftes Aufwachsen des Kobalts zu beobachten. Dies ergibt eine zunehmend granulare Struktur, welche die out-of-plane-Ausrichtung stabilisiert. Der schrittweisen Erhöhung des Umkehrpotentials und damit der maximalen Überspannung während der Abscheidung entsprechend, sollte der Übergang zu einer out-of-plane-Orientierung ebenfalls schrittweise erfolgen. Als Indiz für dieses Verhalten mag die Tendenz zur Destabilisierung der in-plane-Komponente mit zunehmender Schichtdicke gesehen werden. Es muss darauf hingewiesen werden, dass als Konsequenz die out-of-plane-Komponente nicht zwangsweise stabilisiert werden muss.

Zudem ließe sich vermuten, dass das Magnetfeld während der Abscheidung einen (weiteren) Beitrag zur Stabilisierung der in-plane-Vorzugsorientierung leistet. Dieses wurde während des Abscheidungsvorgangs auf einem konstant hohen Wert von 4000 Oe parallel zum Substrat gehalten. Gesichert ist, dass durch dieses Magnetfeld die Bewegung der Ionen hin zur Elektrode maximal beeinflusst wird, da die Bewegung senkrecht zu den Feldlinien stattfindet ([31], [32]). Es ist denkbar, dass die Kristallstruktur des abgeschiedenen Kobalts unter diesen Bedingungen eine andere Ausrichtung besitzt bzw. die Kristallstruktur grundsätzlich verschieden zum

feldlosen Fall ist und als Konsequenz zumindest eine anfängliche in-plane-Vorzugsorientierung des magnetischen Moments beobachtet wird.

Ein Faktor, welcher für zunehmende Schichtdicke die in-plane-Komponente unter Umständen destabilisiert, sind etwaige Spannungen innerhalb des Films, welche von dem oben beschriebenen Wechsel der Struktur von einem uniformen zu einem granularen Film bedingt sein könnten.

Gemäß diesen Informationen wären Hysteresemessungen an Kobaltschichten erstrebenswert, welchen nicht unter Einfluss eines konstanten Feldes abgeschieden wurde, um den eventuellen Einfluss des Magnetfelds endgültig zu klären.

Durch eine Variation der Vorschubgeschwindigkeit gelangt man schneller/langsamer zu hohen Überspannungen. In diesem Fall sollte sich, den geäußerten Vermutungen der Abhängigkeit der Filmstruktur (uniform/granular) entsprechend, die Destabilisierung der in-plane Vorzugsrichtung schneller/langsamer vollziehen.

6.2 Datenauswertungsprozedur und messtechnische Effekte

6.2.1 Sprungstellen in den Rohdatensätzen

In Abschnitt 4.1.1 wurden im Zuge einer Analyse der vom SQUID ausgegebenen Rohdatensätze neben dem Fall einer Anzahl von Datenpunkten außerhalb des gewählten Messbereichs vor allem Sprungstellen innerhalb eines Datensatzes als Ursache identifiziert, die diesen für die weitere Auswertung unbrauchbar machen. Da im Schnitt etwa 30 % der Datensätze solche Charakteristika aufweisen, ist es wünschenswert, zumindest deren Ursache zu kennen und, wenn möglich, Vorkehrungen zu treffen, um die Messung zeit- und kostenökonomischer zu gestalten. In diesem Zusammenhang sind einige Beobachtungen aufzulisten, die in Zusammenhang mit dem Auftauchen dieser Sprungstellen gemacht werden können.

Die Komplettanalyse aller Ausschuss-Datensätze, welche sich im Zuge der rund 3000 Einzelmessungen zur Aufnahme einer Hysteresekurve ergeben, zeigt, dass die Sprunghöhe offenbar nur ganzzahlige Vielfache eines bestimmten niedrigsten Werts aus dem Intervall $[6,5 V; 7,5 V]$ im gewählten Messbereich besitzt. Diese Beobachtung erklärt im Nachhinein auch die Möglichkeit, Datensätze, die eine solche Sprungstelle aufweisen, erfolgreich durch

Definition eines *festen Werts*, ab dem der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Datenpunkten als Sprung gewertet wird, auszusortieren. Eine denkbare Hypothese, die durch die Beschreibungen in ([9], [35]) und die Tatsache einer festen Sprunghöhe/Vielfachen von dieser Höhe unterstützt wird, ist die folgende: Die Sprungstellen werden durch Sprünge des Arbeitspunktes auf der Fluss-Spannungskennlinie des SQUIDs verursacht. Diese ist periodisch und der Arbeitspunkt wird zur Messung von magnetischen Flussänderungen, die weit größer als das elementare Flussquant sind, für gewöhnlich durch eine sogenannte Flussregelschleife auf einem kleinen Bereich gehalten, in dem Fluss und Spannung näherungsweise linear sind. Ein Sprung wird immer dann beobachtet, wenn die Ankopplung der Flussregelschleife kurzzeitig verloren geht und die Wiederankopplung auf einem anderen Quantenniveau geschieht. Dies kann offenbar durch ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis verursacht werden. Ohne Ergebnis wurden in diesem Zusammenhang Korrelationsanalysen zur Erkennung etwaiger Muster oder Periodizität des Auftretens von Sprungstellen in den Datensätzen durchgeführt, um eine etwaige Verbindung des Auftretens von Sprungstellen zu Magnetfeldänderungen bzw. zur Höhe des verwendeten Magnetfelds herzustellen. Gesichert ist lediglich, dass die Sprungstellen selten einzeln, sondern meist gehäuft auftreten. Eine weitere Beobachtung ist die folgende: Vor allem im Bereich niedriger Magnetfelder scheinen die SQUID-Rohdatensätze zu einem großen Teil mit einem möglichen Einstreusignal überlagert, das eine Wellenlänge von etwas mehr als 0,5 cm aufweist (siehe Abbildung 11). Ein wahrscheinlicher Verursacher ist der Schrittmotor, welcher den Probenstab durch die Apparatur zieht, indem er sie an den 64 Messpositionen relativ ruckhaft anhält. Es wäre denkbar, dass dies vor allem im Falle einer nicht zur Gänze kollinear mit dem Probenstab verbundenen elektrochemischen Zelle zu Vibrationen führt, die sich in Form eines solchen Einstreusignals bemerkbar machen.

6.2.2 Optimierung der HystereseMessung

In Abschnitt 5.4.1 und 5.4.2 wurden die Ergebnisse der einzelnen Auswertungsmethoden präsentiert. Da für die Aufnahme einer HystereseMessung im Schnitt bis zu 3000 Einzelmessungen notwendig sind, was insgesamt eine beachtliche Messzeit und beträchtlich Kosten aufgrund des Bedarfs an flüssigem Helium für nur eine Messung ergibt, ist eine Entwicklung von Methoden zur Messzeitreduktion in jedem Fall vorteilhaft. Zudem existieren von physikalischer Seite Anforderungen, um die Validität der Ergebnisse sicherzustellen.

In 5.2 wurde eine Untersuchungsmethode entwickelt, die es auch erlaubt im Fall eines Messzellensignals, das nicht näherungsweise dem Signal eines Punktdipols entspricht, eine Aussage über die Hysterese des Zellensignals zu treffen. Da zwei der drei untersuchten Zellen selbst eine Hysterese aufweisen, ist in erster Linie genau darauf zu achten, beim Bau der Zelle kein ferromagnetisches Material z.B. durch die Verwendung von eisenhaltigen Skalpellens oder Ähnlichem einzubringen, da die Korrektur eines hysteretischen Zellensignals einen großen Mehraufwand bedeuten würde.

Um eine solche Hysterese des Zellensignals festzustellen, sollten Datensätze zumindest für einen Feldbereich von [1000 Oe; 0 Oe] mit einer Schrittweite von 100 Oe im Bereich von [1000 Oe; 100 Oe] und von 25 Oe im Bereich von [75 Oe; 0 Oe] aufgenommen werden. Zum Abschluss dieses Messzyklus sollte eine weitere Messreihe bei 1000 Oe aufgenommen werden. Mit der Untersuchungsmethode aus 5.2 kann auf Basis der so erhaltenen Datensätze über das Vorliegen einer Hysterese der Zelle entschieden werden. Durch den Vergleich der beiden bei 1000 Oe aufgenommenen Datenserien kann zudem entschieden werden, in welchem Ausmaß das Zellensignal einer zeitlichen Variation unterliegt.

Im ungünstigsten Fall unterliegt das Zellensignal einer erheblichen zeitlichen Variation und weist zudem eine Hysterese auf. In diesem Fall bestünde die Notwendigkeit, vor jeder Hystereseemessung am Zellensignal mit C_0 auch *das Zellensignal* für alle gewünschten Magnetfelder für einen vollen Hysteresezyklus zu vermessen. Ein Vergleich der Unsicherheiten in der Angabe der Datenpunkte für Zelle 1 und 2 zeigt, dass für sehr kleine Mengen abgeschiedenem Kobalt (< 2ML) zumindest 40 Messungen des Zellensignals ohne und mit abgeschiedenem Material notwendig sind. Aufgrund des erheblichen zeitlichen Aufwands und der Tatsache, dass sich während der Messung an sich das reine Zellensignal möglicherweise erheblich verändert, erscheint diese Vorgehensweise aber nicht besonders zielführend. Eine weitere Verwendung einer solchen Zelle ist zu überdenken.

Stellt sich das reine Zellensignal andererseits als hysteresefrei heraus und ist der Zusammenhang der Amplitude des Zellensignals zur magnetischen Feldstärke linear, reicht im Grunde ein einzelnes präzise bekanntes Messzellensignal bei einer hohen Feldstärke aus, um die Signale für jede erwünschte Feldstärke nach Vorbild von Methode 3 zu berechnen (siehe 4.2.2). Wie beschrieben ist in diesem Fall zudem die zeitliche Variation des Zellensignals auf einfache Weise miteinzubeziehen, indem eine präzise Bestimmung des Messzellensignals jeweils vor und nach einer Hystereseemessung durchgeführt wird. Auch denkbar ist ein nichtlinearer Zusammenhang des Zellensignals mit dem magnetischen Feld, wobei das Signal

der Zelle keine Hysterese aufweist. In diesem Fall könnte eine etwaige Punktsymmetrie der Amplitude der Signale zum Ursprung ausgenutzt werden, um die Zahl der Messungen des Zellensignals zumindest auf die Hälfte zu reduzieren.

7 Zusammenfassung

In dieser Masterarbeit wurde erstmals das magnetische Hystereseverhalten ultradünner Kobaltschichten unter Verwendung eines SQUID-Magnetometers untersucht. Die Kobaltschichten wurden in speziell für den Betrieb innerhalb eines SQUID-Magnetometers geeigneten elektrochemischen Zellen aus einem kobalthaltigen Elektrolyten (CoCl_2 in Ethanol) auf einem Au(111)/Si-Substrat abgeschieden. Hysteresemessungen wurden an insgesamt 8 verschiedenen Mengen an Kobalt durchgeführt, von welchen 4 in einer ersten und 4 in einer zweiten Zelle abgeschieden wurden.

Datenanalyse:

Das Magnetometer gibt den magnetischen Fluss in Abhängigkeit der Position aus, den eine elektrochemische Zelle erzeugt, wenn sie innerhalb der Apparatur über eine vordefinierte Länge bewegt wird. Um den magnetischen Fluss des abgeschiedenen Kobalts zu erhalten, mussten daher in getrennten Messungen bei gleichem externem Magnetfeld diese Fluss-Positions-Messung der elektrochemischen Zelle einmal mit und einmal ohne abgeschiedenes Kobalt durchgeführt werden. Durch Subtraktion beider Messungen erhielt man das Signal ausschließlich des abgeschiedenen Kobalts, aus welchem durch Vergleich mit der Fluss-Positions-Funktion eines magnetischen Punktdipols das magnetische Moment berechnet wurde.

Durchgeführte Messungen:

- Signale der Zelle ohne abgeschiedenes Kobalt:
Für die elektrochemische Zelle ohne abgeschiedenes Kobalt wurden jeweils mehrere Messungen des durch die Zelle erzeugten magnetischen Flusses für ein vordefiniertes Set von externen Feldstärken gemessen, wobei die Zelle ohne Abscheidung als hysteresefrei angenommen wurde und Messungen aus diesem Grund nur für eine Änderungsrichtung des magnetischen Feldes ausgeführt wurden.
- Berechnete Signale der Zelle ohne abgeschiedenes Kobalt: Ausgehend von einem präzise bekannten Signal der Zelle ohne abgeschiedenes Kobalt können Signale für alle gewünschten externen Feldstärken berechnet werden.

- Signale der Zelle mit abgeschiedenem Kobalt: Messungen des magnetischen Flusses der Zelle mit abgeschiedenem Kobalt wurden für dasselbe Set externer Feldstärken für einen vollen Hin- und Rückzyklus aufgenommen.

Programmiertechnische Auswertung:

Die Programme zur Auswertung wurden allesamt in MATLAB geschrieben.

- Programm zur Elimination von Abweichlern und Mittelung von Werten: Anhand der Gesamtabweichung eines Datenpunktes zu allen anderen wurde entschieden, ob dieser zur Berechnung eines Mittelwerts herangezogen wurde.
- Programm zur Elimination von Abweichlern und Mittelung von Datensätzen (Version des obigen Programms zur Anwendung auf Ebene ganzer Datensätze): Durch punktweise Subtraktion zweier Datensätze und Summation der punktweisen Abstände wurde die Gesamtabweichung eines Datensatzes zu einem anderen berechnet. Angewandt auf mehrere Datensätze wurde über die Gesamtabweichung eines Datensatzes zu allen entschieden, ob dieser zur Berechnung eines mittleren Datensatzes (punktweise Mittelwertbildung) herangezogen wird.
- Programm zur Regression: Durch Regression eines Signals mit der Fluss-Positions-Funktion eines magnetischen Punktdipols konnte das magnetische Moment berechnet werden. Getestet wurden multiple Anfangswertkombinationen und die beste Regression anhand einer minimalen Summe der Residuen identifiziert.

Methoden:

Zur Berechnung des magnetischen Moments des abgeschiedenen Kobalts für eine Feldstärke wurden unterschiedliche Methoden angewandt:

- Methode 1 (Kap 4.2.1.1): Mittelung aller Fluss-Positions-Datensätze der Zelle ohne abgeschiedenes Kobalt unter Elimination der am stärksten abweichenden Signale;

Mittelung aller Fluss-Positions-Datensätze der Zelle mit abgeschiedenem Kobalt unter Elimination der am stärksten abweichenden Signale; Subtraktion der beiden mittleren Signale; Berechnung des magnetischen Moments des Kobalts durch Vergleich mit dem Signal eines magnetischen Punktdipols.

- Methode 2 (Kap. 4.2.1.2): Mittelung aller Fluss-Positions-Datensätze der Zelle ohne abgeschiedenes Kobalt unter Elimination der am stärksten abweichenden Signale; Subtraktion dieses mittleren Signals von jedem Signal der Zelle mit abgeschiedenem Kobalt; Berechnung des magnetischen Moments des Kobalts durch Vergleich mit dem Signal eines magnetischen Punktdipols für jedes Kobaltsignal; Mittelung der magnetischen Momente und Elimination der stärksten Abweichler.
- Methode 3 (Kap. 4.2.2): Vorgehensweise gleich zu Methode 2. Anstatt des gemittelten Signals der Zelle ohne abgeschiedenes Kobalt wird ein für die jeweilige Feldstärke berechnetes Signal verwendet; Einbezug der zeitlichen Variation des Signals der Zelle ohne abgeschiedenes Material.

Messtechnische Aspekte:

- Im Mittel wiesen über 30 % aller SQUID-Datensätze Diskontinuitäten auf, die diese für die weitere Auswertung ungeeignet machten (Abbildung 10). Dies erforderte einen Zyklus zur Vorauswahl der Datensätze (siehe 4.1).
- Vor allem im Bereich niedriger Feldstärken schienen die die SQUID-Datensätze mit einem periodischen Signal kleiner Amplitude überlagert zu sein, das in diesem Feldstärkebereich zu einer Vergrößerung der Unsicherheit in der Berechnung magnetischer Momente auf Basis dieser Datensätze führte (Abbildung 11). Diese Art von Einstreusignalen machten weitere Zyklen zur Auswahl der Datensätze nötig (siehe 4.2).

- Der bei weitem höhere Rechenaufwand bei Anwendung von Methode 2 bezogen auf Methode 1 wurde durch die Ergebnisse nicht gerechtfertigt. Es empfiehlt sich aus diesem Grund, soweit das Zellsignal ohne abgeschiedenes Co nicht wie im Fall von Methode 3 berechenbar ist, Methode 1 zu verwenden.

Physikalische Ergebnisse:

Durchgeführt wurden Messungen zur Ermittlung des magnetischen Moments bei einem Magnetfeld von 4000 Oe und Messungen zur Ermittlung des Hystereseverhaltens im Bereich [-4000 Oe; +4000 Oe] von ultradünnen Kobaltschichten (> 1,4 ML und < 10 ML) abgeschieden auf einem Au(111)/Si-Substrat. Die Abscheidung/Auflösung der Kobaltmengen wurde im Zuge cyclovoltammographischer Messungen durchgeführt.

Ergebnisse der Messungen zur Ermittlung des magnetischen Moments bei 4000 Oe:

- Aus den elektrochemischen Auflösungsströmen konnte die Zahl der Atome einer untersuchten Kobaltschicht bestimmt werden (siehe 5.1).
- Bei 4000 Oe befindet sich das magnetische Moment der Schicht in Sättigung. Mit der Zahl der Kobaltatome konnte das Moment pro Kobaltatom bestimmt werden.
- Für alle untersuchten Schichtdicken stellte sich das atomare magnetische Moment im Vergleich zum Bulk ($1,72 \mu_B$) als erhöht heraus. Der größte registrierte Werte beträgt $2,7 \mu_B$ für eine Schichtdicke von 1,4 ML. Mit zunehmender Schichtdicke sinkt das magnetische Moment, erreicht aber auch für die größte untersuchte Schichtdicke (9,8 ML; $2,1 \mu_B$) nicht den Bulk-Wert (5.3.1). Der generelle Trend stimmt mit Daten aus der Literatur überein.
- Das erhöhte Moment ist auf die veränderte elektronische Hüllenstruktur von Atomen an der Oberfläche einer Schicht und der damit einhergehenden Änderung von Spin- und Bahndrehimpuls zurückzuführen.

Ergebnisse der Messungen zur Ermittlung des Hystereseverhaltens:

- Unabhängig von der Schichtdicke (1,4 ML – 9,7 ML) konnte in jedem Fall eine Hystereseurve registriert werden, unabhängig davon, welche Methode zur Auswertung verwendet wurde (Methode 1 und Methode 2 im Vergleich für die vier Schichten in der ersten Zelle: Abbildungen 21 – 24; Methode 1 und Methode 2 im Vergleich für die vier Schichten in der zweiten Zelle: Abbildungen 25 – 28; Methode 3, nur für die vier Schichten in Zelle 1: Abbildung 29)
- Zelle 1 zeigte eine weit geringere Erhöhung des Sättigungsmoments im eigentlichen Sättigungsbereich (siehe 5.4.1). Dies konnte der zeitlichen Veränderung der Zellensignale ohne abgeschiedenes Kobalt zugeschrieben werden und wurde bei Verwendung von Methode 3 für diese Zelle korrigiert (siehe 5.4.2).
- Zelle 2 zeigte eine weit geringere Erhöhung des Sättigungsmoments im eigentlichen Sättigungsbereich. Die zeitliche Variation des Zellensignals war in diesem Fall bei weitem geringer. Zelle 2 wies auch ohne abgeschiedenes Kobalt eine geringe Hysterese auf, welche höchstwahrscheinlich durch beim Zellenbau eingebrachtes Eisen verursacht wurde (5.2). Die Hystereseurve an sich wurde dadurch nur minimal beeinflusst.
- Durch Anwendung eines LOWESS-Glättungsalgorithmus konnten charakteristische Größen der Hysterese bestimmt werden. Die Koerzitivfeldstärke erwies sich als nahezu unabhängig von der Schichtdicke/Zelle und liegt grob im Bereich von 150 Oe – 350 Oe (Tabelle 4).
- Der Quotienten aus Remanenz und Sättigungsmoment deutet darauf hin, dass das magnetische Moment bevorzugt in-plane ausgerichtet. Das Bestreben, die in-plane Komponente zu stabilisieren, sinkt mit zunehmender Schichtdicke (5.4.3.2).
- Die Beobachtung einer konstanten in-plane Vorzugsorientierung ist höchstwahrscheinlich auf den Einfluss des Magnetfeldes bzw. auf den Einfluss einer niedrigen Überspannung auf das Wachstum der (Kristall)struktur während der Abscheidung zurückzuführen. Letzteres deckt sich mit Daten aus MOKE-Untersuchungen

- Mögliche Gründe für das absinkende Bestreben, die in-plane Magnetisierung für steigende Schichtdicken zu stabilisieren, sind:
 - Durch das Aufwachsen von Schichten unter Magnetfeldeinfluss entsteht eine Kristallstruktur, für die das Bestreben, die in-plane-Orientierung zu stabilisieren, sinkt.
 - Etwaige Spannungen innerhalb der Schichten wachsender Dicke nehmen Einfluss auf die Vorzugsorientierung des magnetischen Moments.
 - Die geringfügig höheren Überspannungen zur Abscheidung von Schichten größerer Dicke stärken den Einfluss des Oberflächen- bzw. Formanisotropie Terms.

Ausblick:

- Der große Ausschuss der SQUID-Datensätze begründet sich höchstwahrscheinlich durch den Verlust der Ankopplung der Flussregelschleife verursacht durch zu schnelle Flussänderungen. Durch eine Variation der sogenannten PID-Parameter könnte dieses Problem zumindest minimiert werden.
- Ein periodisches Einstreusignal innerhalb der SQUID-Datensätze, welches vor allem für niedrige Feldstärken zu beobachten ist, wird höchstwahrscheinlich durch Vibrationen der elektrochemischen Zelle induziert, welche durch den Schrittmotor verursacht werden, der die Zelle durch die Apparatur bewegt. Durch eine exakte Ausrichtung der Zelle entlang des Probenstabs sollte dieser Effekt eliminiert werden können.
- Um einen Vergleich jener Art der Hysteresemessungen mit dem SQUID, wie sie in dieser Arbeit präsentiert wurden, mit anderen Arbeiten aus der Literatur zu gestatten, muss die Abscheidung des Kobalts im feldlosen Zustand erfolgen.
- Beim Zellenbau ist unbedingt darauf zu achten, dass nicht mit eisenhaltigen Werkzeugen gearbeitet wird und auch sonst kein ferromagnetisches Material in die Zellen miteingebracht wird, da dadurch die Messergebnisse unter Umständen maßgeblich verfälscht werden.
- Zur Durchführung der Hysteresemessung wurde eine optimierte Vorgehensweise entwickelt (siehe 6.2.2).

Literaturverzeichnis

- [1] C. A. F. Vaz, J. A. C. Bland and G. Lauhoff. Magnetism in ultrathin film structures. *Rep. Prog. Phys.* 71 (2008) 056501
- [2] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 61 2472. S.1488-1492 (1988)
- [3] T. Traußnig. Charge-induced property tuning of nanoscaled metals and metal oxides. PhD thesis, Institute of Materials Physics, Graz University of Technology, 2011.
- [4] S. Topolovec. In-situ studies of the correlations between electrochemical processes and magnetic properties. PhD thesis, Institute of Materials Physics, Graz University of Technology. 2015
- [5] K. M. Poduska, S. Morin. Electrochemical cell for in situ magneto-optic Kerr effect measurements. *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003) 4723.
- [6] D. Spoddig, R. Meckenstock, J. Bucher, J. Pelzl. Studies of ferromagnetic resonance line width during electrochemical deposition of Co films on Au(111). *J. Magn. Magn. Mater.* 286 (2005) 286.
- [7] C. H. Hamann, W. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 4. Auflage, 2005.
- [8] G. Denuault, M. Sosna, K.-J. Williams. Classical Experiments, in *Handbook of Electrochemistry* (edited by C. G. Zoski), pp. 431–469. Elsevier, 2007.
- [9] R. C. Black, F. C. Wellstood. Measurements of Magnetism and Magnetic Properties of Matter, in *The SQUID Handbook Vol II: Applications of SQUIDs and SQUID Systems* (edited by J. Clarke, A. I. Braginski). Wiley-VCH, 2006.
- [10] P. Dobrinski, G. Krakau, A. Vogel. *Physik für Ingenieure*. Teubner Verlag, 10. Auflage (2003)

- [11] L. Windholz. Atom-, Kern-, Teilchenphysik. Skriptum, Institut für Experimentalphysik, TU Graz. Auflage WS 2010/2011
- [12] R.B. Goldfarb, F.R. Fickett, U.S. Department of Commerce, National Bureau of standards, Boulder Colorado 80303 (1985)
- [13] Quantum Design, Inc. MPMS Application Note 1014-213. San Diego, 2002.
- [14] C. Q. Cui, S. P. Jiang, A. C. C. Tseung. Electrodeposition of Cobalt from Aqueous Chloride Solutions. J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 3418.
- [15] R. Würschum. Advanced Materials: Magnetic Materials. Skript zur Vorlesung
- [16] W. von der Linden, bearbeitet von E. Arrigoni. Fortgeschrittene Quantenmechanik. Skriptum, Institut für theoretische Physik, TU Graz. Letztes Update 2015
- [17] K. Kopitzki, P. Herzog. Einführung in die Festkörperphysik. Vieweg+Teubner Verlag, 6. Auflage, 2006
- [18] R. Fischer. Elektronik für Maschinenbauer sowie für Studierende der Versorgungstechnik, des Wirtschaftsingenieurwesens und anderer technischer Fachbereiche. Springer Vieweg. 2016
- [19] in veränderter Form entnommen aus:
https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetocrystalline_anisotropy#/media/File:Uniaxial_Anisotropy.jpg
- [20] E. Kallenbach, R. Eick, P. Quendt, T. Ströhla, K. Feindt, M. Kallenbach, O. Radler. Elektromagnete: Grundlagen, Berechnung, Entwurf und Anwendung. Vieweg+Teubner Verlag, 4. Auflage, 2012. ISBN 978-3-8348-0968-1

- [21] T. Traußnig, S. Topolovec, K. Nadeem, D. V. Szabó, H. Krenn, R. Würschum. Magnetization of Fe-oxide based nanocomposite tuned by surface charging. *Phys. Status Solidi RRL* 5 (2011) 150.
- [22] R. Cabassi, F. Bolzoni, F. Casoli. Differential method for sample holder background subtraction in superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry. *Meas. Sci. Technol.* 21 (2010) 035701
- [23] M. Kleinert, H.-F. Waibel, G. Engelmann, H. Martin, D. Kolb. Co deposition on Au(111) and Au(100) electrodes: an in situ STM study. *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3129.
- [24] A. Gündel, L. Cagnon, C. Gomes, A. Morrone, J. Schmidt, P. Allongue. In-situ magnetic measurements of electrodeposited ultrathin Co, Ni and Fe/Au(111) layers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 3330.
- [25] The QtiPlot Handbook. Online-Buch. 2016. Erhältlich: <http://www.qtiplot.com/doc/manual-en/x2068.html#fig-smooth-3>.
- [26] I.M.L. Billas, A. Chatelain, W. a de Heer. Magnetism from the Atom to the Bulk in Iron, Cobalt, and Nickel Clusters. *Science*, S. 1682-1684 (1994)
- [27] O. Hjortstam, J. Trygg, J. M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson. Calculated spin and orbital moments in the surfaces of the 3d metals Fe, Co, and Ni and their overlayers on Cu(001). *Phys. Rev. B* 53 (1996) 9204.
- [28] A. B. Shick, A. J. Freeman, A. I. Liechtenstein. Orbital magnetic moment enhancement at surfaces and interfaces within the framework of the local density approximation+U method. *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 7022.
- [29] O. Šipr, S. Bornemann, H. Ebert, J. Minár. Magnetocrystalline anisotropy energy for adatoms and monolayers on non-magnetic substrates: where does it come from? *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 196002.

- [30] J.L. Bubendorff, E. Beaurepaire, C. Mény, P. Panissod, J.P. Bucher. Perpendicular magnetization in ultrathin electrodeposited cobalt films. *Physical review B*, R7120-7123 (1997)
- [31] M. Zieliński. Influence of Constant Magnetic Field on the Electrodeposition of Cobalt and Cobalt Alloys. *Int. J. Electrochem. Sci.* . 2013
- [32] Y. Yu¹, Z. Song, H. Ge¹, G. Wei, L. Jiang. Effects of Magnetic Fields on the Electrodeposition Process of Cobalt. *Int. J. Electrochem. Sci.*, S. 45-52 (2015)
- [33] N. Di. Electric and chemical manipulation of magnetic anisotropy of ultrathin ferromagnetic films. Doktorarbeit. École Polytechnique, 2015
- [34] E. Manios, D. Stamopoulos, N. Moutis, M. Pissas, D. Niarchos. Magnetic measurements in thin film specimens: Rejecting the contribution of the substrate. *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 3264.
- [35] L. Windholz. Experimentelle Methoden der Spektroskopie, Quantenoptik und Quantenmesstechnik. Kapitel 7, Quantenmaße. Auflage SS 2014

Danksagung

Bei den folgenden Personen möchte ich mich für ihre Unterstützung während der Erstellung dieser Arbeit und für ihre Hilfe während des gesamten Studiums bedanken:

Univ.-Prof. Dr. Roland Würschum, Institut für Materialphysik, TU Graz,

für die Möglichkeit, meine Masterarbeit am Institut für Materialphysik anzufertigen, für seine ausgezeichnete Betreuung und grenzenlose Geduld in der Durchsicht meiner Masterarbeit auch zu später Stunde sowie der großen Unterstützung über das gesamte Studium hinweg.

Dr. Stefan Topolovec,

für seinen im wahrsten Sinne des Wortes unermüdlichen Einsatz bei der Durchführung der SQUID-Messungen teils bis in die frühen Morgenstunden, für seine Hilfestellungen und wertvollen Tipps und für seine Bereitschaft zur Durchsicht meiner Arbeit sowie der Diskussion und Beantwortung von Fragen auch jenseits jeglicher Verpflichtung.

Univ.-Prof. Dr. Heinz Krenn, Institut für Physik, KFU Graz,

für die Möglichkeit, die SQUID-Messungen unter seiner Aufsicht durchzuführen, seinen Rat und seine Hilfestellungen in technischen und physikalischen Detailfragen.

Meinen Eltern Maria und Walther,

für Unterstützung in jeglicher Hinsicht während des Studiums

Meinen Geschwistern und Freunden,

insbesondere Michael Pelitz, für ihr stets offenes Ohr und die emotionale Unterstützung, ohne die ich zwischen Studium und Arbeit wohl kaum bestanden hätte.

Den Mitgliedern des Instituts für Materialphysik der TU Graz,

für das hervorragende, freundlich-produktive Arbeitsklima