

HOCHGEORDNETE FERROMAGNETISCHE NANO-STABENSEMBLES

Elektrochemische Herstellung und magnetische Charakterisierung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Kornelius Nielsch
geb. am 9.11.1973 in Hamburg

Gutachter:

1. Prof. Dr. Ulrich M. Gösele
2. Prof. Dr. Hans-Reiner Höche
3. Prof. Dr. Manuel Vázquez

Halle (Saale), den 12. Februar 2002

verteidigt am 01.07.2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Elektrochemisch hergestellte Porenstrukturen	4
2.1	Einleitung	4
2.2	Grundlagen der Oxidbildung	5
2.3	Kinetik des Porenwachstums	7
2.4	Herstellung geordneter Al ₂ O ₃ -Porenstrukturen	9
2.5	Charakterisierung des geordneten Porenwachstums	14
2.5.1	<i>Domänenstruktur</i>	14
2.5.2	<i>Porenwandstruktur</i>	17
2.6	Modell zum geordneten Porenwachstums	19
3	Elektrochemische Abscheidung der Ferromagnetika	22
3.1	Einleitung	22
3.2	Päparation der Oxidmatrix	23
3.3	Stromgepulste Abscheidung	26
3.4	Füllgrad der Poren	30
3.5	Charakterisierung der ferromagnetischen Nanostäbe	31
3.6	Diskussion des Abscheidungs Vorgangs	35
3.7	Abscheidung von Metallverbindungen	40
3.7.1	<i>Abscheidung von Ni-Fe</i>	40
3.7.2	<i>Abscheidung von Ni-Pt und Co-Pt</i>	41
4	Magnetismus in Nanostäben	43
4.1	Einleitung	43
4.2	Gesamtenergie eines Ferromagneten	45
4.3	Einfluss der Abmessungen des Ferromagneten auf die Magnetisierungsverteilung	47
4.4	Anisotropien in Nano-Stabmagneten	50
4.4.1	<i>Magnetokristalline Anisotropie</i>	51
4.4.2	<i>Formanisotropie</i>	52
4.4.3	<i>Streufelder in einem Ensemble von Ferromagneten</i>	54
4.5	Mechanismen der Ummagnetisierung	57
4.5.1	<i>Homogene Rotation</i>	57
4.5.2	<i>Inhomogene Rotation durch Curling</i>	59
4.5.3	<i>Mikromagnetische Simulationen</i>	60

5	Magnetische Eigenschaften der Nano-Stabensembles	62
5.1	Magnetische Charakterisierungsmethoden	62
5.1.1	<i>SQUID-Magnetometer</i>	64
5.1.2	<i>Magnetisches Rasterkraftmikroskop</i>	65
5.2	Nickelproben mit 100 nm Gitterabstand	68
5.2.1	<i>Messungen der Magnetisierung mittels SQUID-Magnetometrie</i>	68
5.2.2	<i>Diskussion der magnetischen Eigenschaften</i>	68
5.2.3	<i>Magnetische Rasterkraftmikroskopie</i>	75
5.2.4	<i>Modellierung der Hysterese parallel zu den Stabachsen</i>	81
5.3	Nickelproben mit 65 nm Gitterabstand	83
5.4	Kobaltproben mit 100 nm Gitterabstand	85
5.4.1	<i>Messungen der Magnetisierung mittels SQUID-Magnetometrie</i>	85
5.4.2	<i>MFM - Untersuchungen</i>	88
6	Zusammenfassung	90
A1	Literaturverzeichnis	93
	Danksagung	100
	Lebenslauf	102
	Publikationsliste	103

1. Einleitung

In den vergangenen Jahrzehnten haben magnetische Datenspeicher eine Schlüsselrolle in der rasanten Entwicklung der Informationstechnologie gespielt. Seit 1991 ist die Speicherdichte von kommerziell erhältlichen Festplatten jährlich um 60 % gestiegen [1]. Kommerziell sind Festplatten im Augenblick mit einer Speicherdichte von ca. 10 Gbit/in² erhältlich, und in einigen Forschungslaboratorien wurden Datenträger mit Speicherdichten von bis zu 50 Gbit/in² realisiert. Die Zeitspanne von der ersten Realisierung einer Festplatte im Labor bis zu ihrer Markteinführung beträgt ca. zwei Jahre. Wenn in den nächsten Jahren die Speicherdichten in gleicher Weise steigen, wird die vorhergesagte superparamagnetische Grenze von ungefähr 70 Gbit/in² bei kommerziell erhältlichen Festplatten erreicht werden [1]. Bei kommerziellen Dünnschichtfestplatten (Abb. 1.1a) wird eine Informationseinheit (1 Bit) über 100 bis 1000 ferromagnetische Kristallite verteilt auf der Datenträgeroberfläche gespeichert, deren Magnetisierungsrichtung sich in der Ebene befindet. Die enorme Steigerung der Speicherdichten wurde durch eine Verringerung der Kristallitgrößen erreicht. Ferromagneten werden unterhalb der kritischen Größe von 10 – 14 nm superparamagnetisch und damit mageto-thermisch instabil ($E_{mag} \approx kT$). Die Speicherung von Daten über lange Zeiträume ist nicht mehr gewährleistet.

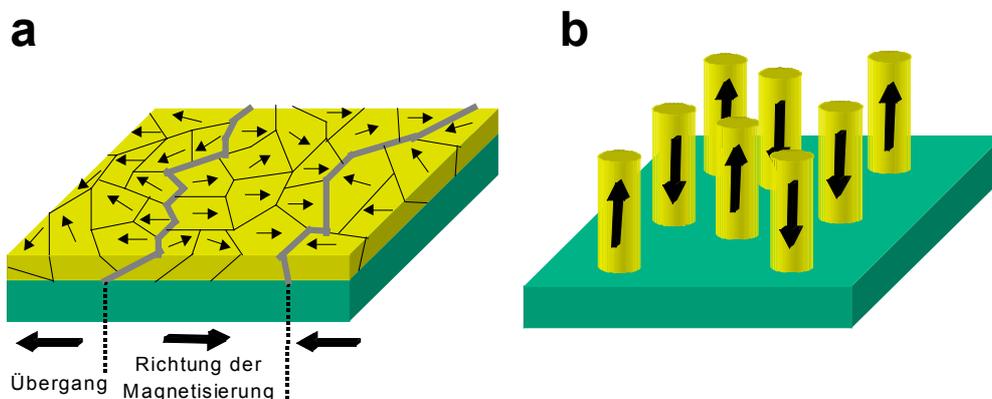


Abb. 1.1: Verfahren der magnetischen Datenspeicherung: (a) Zur Zeit wird eine Information auf 100 bis 1000 ferromagnetische Kristallite verteilt abgespeichert, die in der Ebene magnetisiert sind. (b) Eine zukünftige Alternative ist die Speicherung von Informationseinheiten in je einem Nano-Stabmagneten, der in einem zweidimensionalen Gitter angeordnet und senkrecht zur Ebene des Speichermediums magnetisiert ist.

Eine Möglichkeit, die Speicherdichte über das superparamagnetische Limit auszudehnen, basiert auf der Anordnung von nanometergroßen eindomänen Ferromagneten in einem quadratischen oder hexagonalen zweidimensionalen Gitter (Abb. 1.1b). Jedes magnetische Element ist eindomänig und speichert eine Informationseinheit. Um die Fläche zur Datenspeicherung auf ein Minimum zu reduzieren, befindet sich die Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Ebene

des Speichermediums (Abb. 1.1b). Ideal wäre ein gestreckter zylinderförmiger Ferromagnet, dessen Zylinderachse senkrecht zur Ebene orientiert ist, sodass sich aufgrund der Form die Magnetisierung nur entlang der Stabachse ausrichten kann. Im Prinzip kann die Speicherdichte eines strukturierten Datenmediums um eine Größenordnung höher sein als dies mit den herkömmlichen Festplatten möglich ist. Zum Beispiel beträgt die Speicherdichte 300 Gbit/in² bei einer hexagonalen Anordnung von Nano-Stabmagneten mit einem periodischen Abstand von $D_{Int} = 50$ nm.

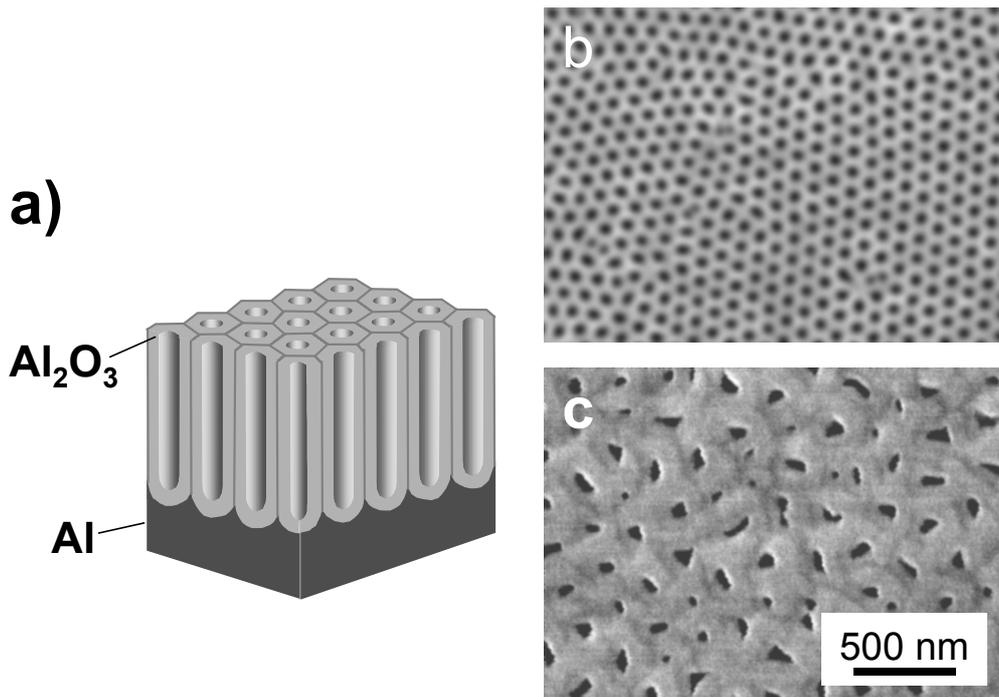


Abb. 1.2: (a) Schematische Darstellung einer Al_2O_3 -Porenstruktur. (b) Aufnahme einer geordneten und einer (c) ungeordneten Al_2O_3 -Porenstruktur mittels eines Rasterelektronenmikroskops.

In den vergangenen Jahren wurden Ensembles aus Nanostabmagneten mittels Interferenz- [2] oder *Imprint*-Lithographie [3] hergestellt. Da die einzelnen Ferromagneten nur geringe Aspektverhältnisse (Länge/Durchmesser ≤ 2) aufwiesen, war die magnetische Anisotropie und Härte vergleichsweise gering. Außerdem waren die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in den Ensembles zu hoch, um eine Informationsheit in einzelnen Ferromagneten zu speichern.

Ein viel versprechender Ansatz, Ensembles aus Nano-Stabmagneten mit einem hohen Aspektverhältnis (Länge/Durchmesser >10) herzustellen und damit ausgeprägtere magnetische Anisotropie entlang der Stabachsen zu erzielen, beruht auf der Verwendung von Templaten. Template dienen als Form bzw. Matrixstruktur für die Füllung mit Materialien. Die Abteilung von Professor Gösele hat in den vergangenen Jahren umfangreiche Erfahrungen in der Herstellung von hochgeordneten Al_2O_3 -Porenstrukturen gewonnen [4-9]. Poröses Al_2O_3 bildet

sich bei der elektrochemischen Oxidation von Aluminium. Analog zu einem polykristallinen Festkörper ordnen sich die Porenkanäle zu 2D-Domänenstrukturen selbstorganisiert mit Ausdehnungen von mehr als zehn Gitterabständen an. Selbstorganisation bei der Bildung von Al_2O_3 wurde 1995 erstmals vom Masuda und Fukuda [10-12] beobachtet. Basierend auf diesen Forschungsergebnissen ist es unserer Arbeitsgruppe in den letzten Jahren gelungen [4-9], hochgeordnete Porenstrukturen in einem breiten Größenbereich zu erzeugen, wobei der Porenabstand ($D_{Int} = 50\text{-}500\text{ nm}$), die Länge der Porenkanäle ($L = 0,2\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$) und deren Durchmesser D_P unabhängig von einander variiert werden kann ($0,3 \cdot D_{Int} < D_P < D_{Int}$).

Die Idee, Al_2O_3 -Porenstrukturen als Matrix für die Herstellung magnetischer Ensembles zu verwenden, geht ins Jahr 1975 zurück. Seitdem sind zahlreiche Veröffentlichungen über die physikalischen Eigenschaften von Nanostäben in ungeordneten Al_2O_3 -Porenstrukturen (Abb. 1.2c) publiziert worden [13-24]. Bei genauerer Analyse ergibt sich, dass bei den meisten Publikationen nur sehr geringe Füllgrade erreicht worden sind (5-20 %) [23;24]. Aufgrund der hohen Varianz des Porenabstandes D_{Int} , des Porendurchmessers D_P und des geringen Füllgrads, waren Vergleiche mit theoretischen Modellen über die Wechselwirkungen in einem Nanostab-Ensemble nur bedingt möglich.

Das Ziel meiner Arbeit war die homogene Füllung hochgeordneter Al_2O_3 -Porenstrukturen mit ferromagnetischen Materialien und deren Charakterisierung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hochgeordnete Al_2O_3 -Porenstrukturen mit einem Abstand $D_{Int} = 65$ und 100 nm hergestellt. Dabei wurden neue Erkenntnisse zum geordneten Porenwachstum gewonnen und Vorhersagen über mögliche neue geordnete Wachstumsregime getroffen. Zur Abscheidung von ferromagnetischen Materialien in die Porenstrukturen ist ein stromgepulstes Abscheideverfahren entwickelt und optimiert worden. Ein Füllgrad von 100% der Poren wurde mit Nickel und Kobalt erzielt. Im Gegensatz zu Dünnschichtspeichermedien, die auf hartmagnetischen Kobaltverbindungen basieren, wird in dieser Arbeit gezeigt, dass das weichmagnetische Nickel für Nanostabensembles das geeignete Material ist. Mit Hilfe der magnetischen Rasterkraftmikroskopie (MFM) wird erstmals ein Einblick in die Domänenstruktur hexagonaler Magnetstabensembles und deren Umschaltverhalten bei Ausübung eines äußeren Magnetfeldes gewährt. Magnetisierungsmessungen der gesamten Probe mit SQUID und MFM zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit mikromagnetischen Rechnungen von Hertel und makroskopischen Isingmodellen.

2. Elektrochemisch hergestellte Porenstrukturen

2.1 Einleitung

Unter Lufteinfluss bildet sich auf der Oberfläche von Aluminium ein natürlicher, homogener geschlossener Oxidfilm von ca. 3nm. Der Aluminiumoxidfilm (Al_2O_3) richtet Wechsellspannungen gleich und wirkt auf elektrische Ströme wie eine Diode [25;26]. Wegen dieser physikalischen Eigenschaft wird Aluminium wie auch z.B. Tantal zur Gruppe der Ventilmetalle gezählt. Durch eine elektrochemische Oxidation können die Dicke der natürlichen Oxidschicht gesteigert und damit die physikalischen Eigenschaften gezielt manipulieren werden. Die ersten Anwendungen von oxidierten Aluminiumoberflächen waren Kondensatoren und Stromgleichrichter. Bei Kondensatoren wird Al_2O_3 als Dielektrikum verwendet, und die Oxiddicke hängt vom Oxidationspotenzial linear ab. Typischerweise können homogene dielektrische Schichten bis maximal 1 μm erzeugt werden. Wesentliche Arbeiten auf dem Gebiet des Elektrolytkondensators wurden u.a. von Betz und Günterschulz [27] in den Jahren 1890 bis 1930 geleistet.

Der Prozess der elektrochemischen Oxidation von Aluminium wird eloxieren genannt, und die sich bildende Oxidschicht wird als Eloxal bezeichnet. Das Anwendungspotenzial von Al_2O_3 wurde durch die Entdeckung des ungeordneten porösen Aluminiumoxides in den 1920er-Jahren wesentlich erweitert [28-31]. Beim porösen Oxid ist die Schichtdicke nicht mehr vom Oxidationspotenzial abhängig, sondern wächst linear mit der Zeit, sodass Oxidschichten von mehr als 100 μm erzeugt werden können. Diese mechanisch widerstandsfähigen Oxidschichten werden vor allem zur Korrosionspassivierung von Aluminiumteilen im Flugzeugbau und bei der Veredelung von Haushaltswaren und Möbeln [32-33] aus Aluminium eingesetzt.

In den Jahren 1970 bis 1980 weckten metallgefüllte Al_2O_3 -Schichten das Interesse der Informationstechnologie [13-18]. Zur Färbung des Eloxats wurden Metalle in Al_2O_3 -Porenstrukturen elektrochemisch abgeschieden, aus Kostengründen teilweise Nickel und Eisen. Die mit ferromagnetischen Materialien gefüllten Oxidschichten wiesen besondere magnetische Eigenschaften wie z.B. hohe Koerzitivität und magnetische Anisotropie auf und wurden damit ein Kandidat für magnetische Speichermedien. Allerdings hatte die Oxidstruktur keine Ordnung der Poren, eine große Varianz des Porendurchmessers und einen geringen Füllgrad der Poren. Eine Informationseinheit musste über mehr

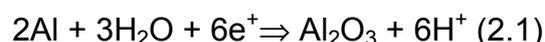
als 100 Poren verteilt abgespeichert werden. Damit wurde eine ebenso große Informationsspeicherungsdichte wie bei herkömmlichen magnetischen Speichermedien erreicht, und diese Technologie konnte sich bis dato noch nicht durchsetzen. Ein weiteres Hindernis ist, dass die magnetische Vorzugsrichtung senkrecht zur Schichtebene liegt, wogegen herkömmliche Speichermedien in der Ebene magnetisiert sind [34].

Einen großen Fortschritt bei der Herstellung von Al_2O_3 erzielten Masuda und Fukuda im Jahre 1995 [10]. Die beiden Forscher beobachteten, dass unter bestimmten Bedingungen geordnete Al_2O_3 -Porenstrukturen mit perfekt geordneten Domänen im Mikrometerbereich erzeugt werden können. Durchgehend gerade Poren in einem hexagonalen Gitter mit einem monodispersen Porendurchmesser D_p wurden demonstriert. Aufbauend auf Masudas und Fukudas Entdeckungen wurde es möglich, durch eine lithografische Vorstrukturierung der Aluminiumoberfläche die Poren in eine perfekte hexagonale Ordnung zu zwingen (Monodomäne). Aufgrund der Strukturgrößen im Sub-Mikrometerbereich wurde dies mittels Elektronenstrahlithografie [9] oder *imprint*-Lithographie [35] erzielt. Jüngste Arbeiten von Masuda [36] zeigen, dass andere Konfigurationen der Porenanordnung, wie z.B. quadratische Gitter, möglich sind. Diese Konfiguration ist allerdings metastabil, und mit fortschreitendem Porenwachstum ordnen sich die Poren im Grundzustand der hexagonalen Anordnung an.

Im Folgenden wird auf die Grundlagen der elektrochemischen Bildung von Al_2O_3 , der Entstehung von porösen Oxidschichten und im Speziellen auf die Bildung hochgeordneter Porenstrukturen eingegangen. Hierzu werden neue experimentelle Ergebnisse zur Herstellung und zum Aufbau der Oxidstruktur gezeigt und das Modell zum geordneten Porenwachstum von Jessensky weiterentwickelt.

2.2 Grundlagen der Oxidbildung

Wird Aluminium elektrochemisch anodisiert (positive Polarität), kann ein Oxidfilm mit Dicken weit größer als seine natürliche Dicke hergestellt werden. Bei einem leitfähigen Elektrolyten fällt fast das gesamte Spannungspotenzial über der Oxidschicht ab. Aufgrund des hohen elektrischen Feldes (9 MV/cm [25]) in der Oxidschicht können die Ionen durch das Oxid driften, was zur elektrochemischen Oxidation von Aluminium führt:



Dabei findet an der Oxid/Elektrolyt-Grenzfläche die Aufspaltung von Wassermolekülen statt. Die entstehenden O^{2-} - und OH^- -Ionen reagieren direkt mit Al-Ionen oder driften aufgrund der Feldwirkung durch das Oxid zum Metall. An der Metall/Oxid-Grenzfläche wird Aluminium in Al^{3+} -Kationen oxidiert, welche dort entweder mit O^{2-} - oder OH^- -Anionen zu Al_2O_3 reagieren oder durch die Oxidschicht zum Elektrolyten driften (Abb. 2.1). Eine chemische Reaktion innerhalb der Oxidschicht findet nicht statt [26]. Zur Oxidation wird meist ein mäßig saurer Elektrolyt wie z.B. Borsäure verwendet ($pH > 2$).

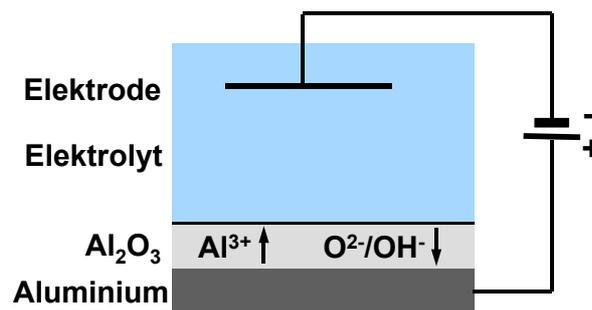
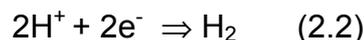


Abb. 2.1: Anodische Oxidation von Al in sauren Elektrolyten: Al^{3+} -Ionen driften durch die Oxidschicht und OH^-/O^{2-} -Ionen driften zum Metall und reagieren zu Al_2O_3 .

Bei der Gesamtreaktion in (2.1) sind 6 Elementarladungen beteiligt. Innerhalb des Elektrolyten wird der Strom von den frei werdenden H^+ -Ionen getragen. An der Gegenelektrode werden die H^+ -Ionen zu Wasserstoff reduziert:



Wird zur elektrochemischen Oxidation ein Elektrolyt verwendet, der das Oxid an der Grenzschicht zwischen Elektrolyt und Oxidschicht nicht auflöst, ist die Schichtdicke limitiert [37;38]. Die wachsende Oxidschicht stellt eine immer größer werdende Potenzialbarriere für den Ionentransport dar. Das Wachstum stagniert, wenn das elektrische Feld nicht mehr für die Ionendrift ausreicht. Die Schichtdicke d_{Ox} ist proportional zum angelegten Oxidationspotenzial U_{Ox} :

$$d_{Ox} \approx \alpha \cdot U_{Ox} \quad (2.3)$$

mit $\alpha \approx 1,2$ bis $1,4$ nm/V. Die gesamte Aluminiumoberfläche ist dann mit einem homogenen Oxidfilm von maximal $1 \mu m$ überzogen, was einer Spannung von ca. 800 V entspricht. Einige typische Elektrolyte mit einer sehr geringen Löslichkeit von Al_2O_3 sind Bor-, Zitronen- und Weinsäure. Wird zur Bildung von Al_2O_3 ein Elektrolyt verwendet, der die Oxidschicht sehr langsam auflöst, kommt es

zur Bildung von dicken porösen Oxidschichten. Die Dicke hängt von der Oxidationsdauer ab und kann zwischen 100 nm und einigen 100 μm betragen. Am Oxidwachstum sind nur die $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ beteiligt, die direkt an der Grenzschicht zwischen Oxidschicht und Metall zu Al_2O_3 umgewandelt werden. Die Al^{3+} -Kationen driften durch das Oxid und gehen im Elektrolyten in Lösung [39]. Wird zur anodischen Oxidation eine Säure verwendet, die das Al_2O_3 mäßig bis stark Al_2O_3 angreift ($\text{pH} < 1$), kommt es zum Elektropolieren der Metalloberfläche [40].

2.3 Kinetik des Porenwachstums

Zur Bildung von porösen Al_2O_3 -Schichten werden Elektrolyten mit einer geringen Auflösengeschwindigkeit von Al_2O_3 verwendet, wie z.B. Schwefel-, Phosphor- oder Oxalsäure [41,42]. Der gemessene Stromverlauf während potenziostatischer Anodisation ist in Abb. 2.2 dargestellt und lässt sich in vier Regime des Oxidwachstums unterteilen, die in Abb. 2.3 schematisch skizziert sind. Zuerst bildet sich ein homogenes planares Barrierenoxid (Regime 1), das bis d_{ox} anwächst (2.3). Der Strom I_{ox} fällt in diesem Regime exponentiell ab. Unregelmäßigkeiten der Al_2O_3 -Oberfläche führen zu einer Fokussierung der Feldlinien. Während dies bei nicht-oxidauflösenden Elektrolyten keine Auswirkungen hat, führen Unregelmäßigkeiten bei Elektrolyten mit geringer Al_2O_3 -Löslichkeit zu einer felderhöhten Oxidauflösung [43]. Vertiefungen in der Barrierschicht entstehen und dienen als Keime zum Porenwachstum. Die Fokussierung der Feldlinien verstärkt die Ionendrift durch das Barrierenoxid in den Vertiefungen, sodass ein höheres Oxidwachstum an den Porenkeimen einsetzt und I_{ox} ansteigt (Abb. 2.2, Regime 3). Das Porenwachstum beginnt zufällig verteilt an der Al_2O_3 -Oberfläche (Abb. 2.3, Regime 3). Mit zunehmender Poren-

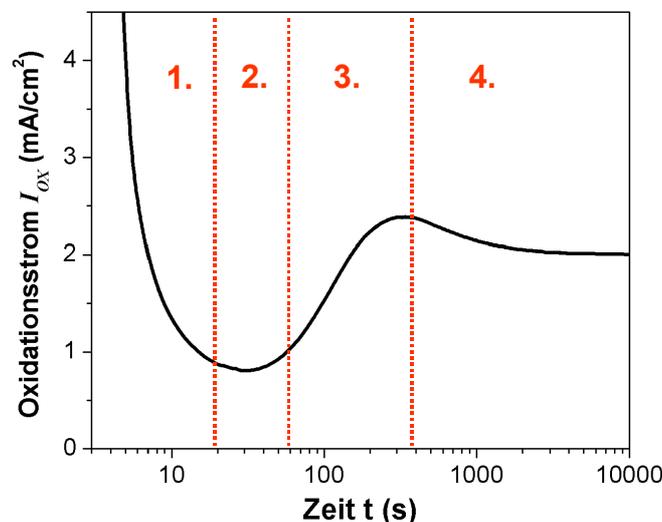


Abb. 2.2: Zeitlicher Stromverlauf zu Beginn des Porenwachstums (Regime 1-4). Die Kurve wurde für Oxalsäure ($0,3 \text{ M}$, $U_{\text{ox}} = 40 \text{ V}$, $1 \text{ }^\circ\text{C}$) aufgenommen.

dichte steigt I_{Ox} bis die Oberfläche komplett mit Poren bedeckt ist. Mit den zunehmenden Wechselwirkungen zwischen den Poren steigt I_{Ox} langsamer (Ende Regime 3) und fällt in Regime 4 leicht ab, bis sich ein stabiler mittlerer Porenabstand D_{Int} einstellt. Die Zeitspanne vom Beginn der Oxidation bis zum stabilen Porenwachstum (Regime 1 bis 3) dauert für Schwefelsäure 3-5 min, für Oxalsäure 15-20 min und für Phosphorsäure 2-3 h.

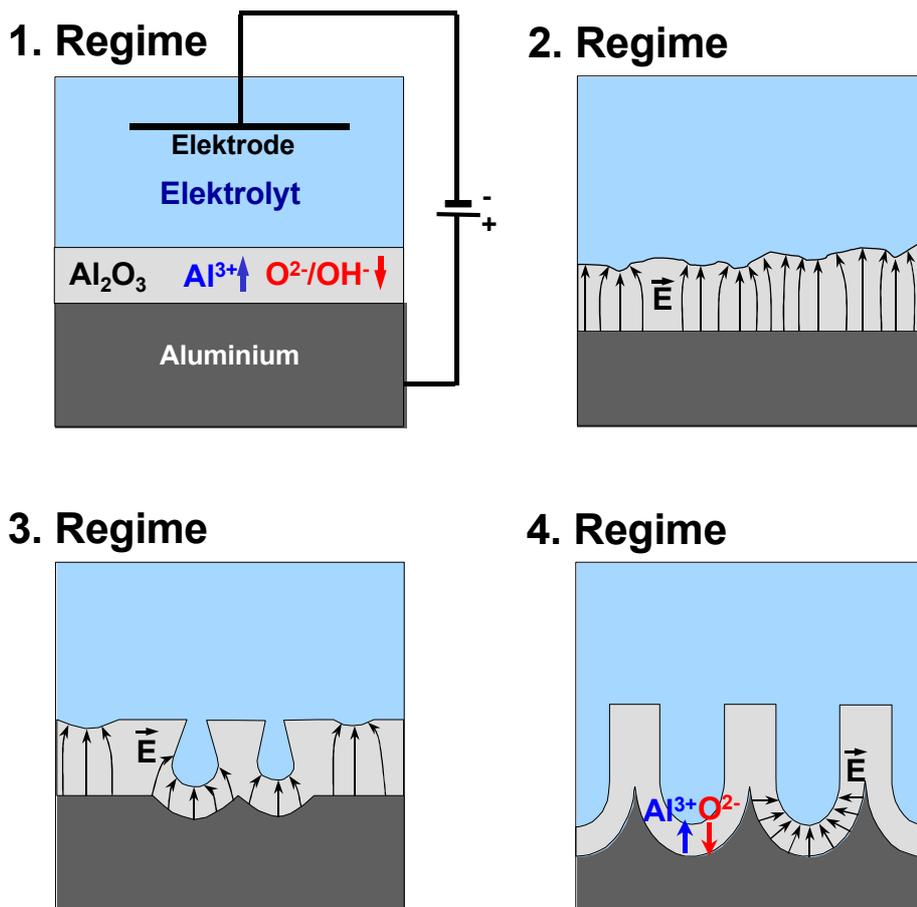


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Stadien des Porenwachstums [41]: (1) Wachstum des Barrierenoxides; (2) Entstehung von Inhomogenitäten; (3) Beginn des Porenwachstums; (4) stabiles Porenwachstum.

Das Porenwachstum ist in Regime 4 (Abb. 2.2 und 2.3) durch ein Gleichgewicht zwischen feldunterstützter Auflösung von Al_2O_3 an den Porenböden und der Oxidbildung an der halbkugelförmigen Grenzschicht zwischen Oxid und Metall gekennzeichnet. Der Verlauf der elektrischen Feldlinien und die Bewegungsrichtung der An- und Kationen im Barrierenoxid ist schematisch in Abb. 2.3 (Regime 4) dargestellt. Makroskopisch wächst die Porenfront homogen, da das Porenwachstum durch die chemische Auflösungsgeschwindigkeit des Oxides an der Elektrolyt/Oxid Grenzfläche limitiert ist. Die ersten drei Regime der

Stromkurve in Abb. 2.2 sind nahezu identisch bei unterschiedlichen Potentialen. Dagegen unterliegt der Stromverlauf im vierten Abschnitt stark der angelegten Zellenspannung.

2.4 Herstellung geordneter Al₂O₃-Porenstrukturen

Aluminium ist ein sehr weiches Material, welches eine besondere Behandlung benötigt, um es als Ausgangsmaterial für geordnetes poröses Al₂O₃ zu verwenden. Wie Li [7-9;44] und Jessensky [4-6] in ihren Arbeiten gezeigt haben, müssen eine ganze Reihe von Anforderungen an das Ausgangssubstrat und den elektrochemischen Ätzaufbau gestellt werden, damit ein hoher Ordnungsgrad der Al₂O₃-Porenstrukturen erzielt wird:

- Hochreines, polykristallines Aluminium (99,999%) mit Kristallitgrößen >1µm.
- Sehr geringe Oberflächenrauigkeit des Aluminiumsubstrats.
- Keine chemischen Oberflächenverunreinigungen.
- Permanentes Rühren des Elektrolyten.
- Kühlung des Elektrolyten und der Probe ($T = 0$ bis 5 °C).

Intensive Studien über die Vorbehandlung der Aluminiumsubstrate, den Einfluss der Temperatur und der Elektrolytumwälzung auf die Oxidbildung wurden von O. Jessensky [4] und L. Feigue [45] im Rahmen ihrer Doktorarbeiten durchgeführt.

Ausgangsmaterial

Als Ausgangssubstrat werden 0,5 bis 1 mm starke, hochreine (99,999 %) Aluminiumscheiben mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet. Die Substratoberfläche wird nacheinander mit Aceton, Ethanol und destilliertem Wasser in einem Ultraschallbad entfettet. Danach wird die Aluminiumscheibe in einer Lösung aus Fluss-, Salpeter- und Salzsäure (HF:HNO₃:HCl:H₂O = 1:10:20:69) bei 60 °C für 30 s gereinigt und anschließend für einige Minuten mit destilliertem Wasser gespült. Das Substrat wird für 3 h unter N₂-Atmosphäre bei 500 °C getempert. Die Größe der Substratkristallite wächst in dieser Zeit auf 2-15 µm an. Die Probenoberfläche wird in einer elektrochemischen Zelle (Beschreibung im nächsten Abschnitt) mit einem Potential von 20-25 V elektropoliert. Zum Polieren wird eine Mischung aus Perchlorsäure und Ethanol (HClO₄ (60%):C₂H₅OH = 75 : 25) benutzt, weil diese Lösung die Metallober-

fläche ohne Potenzial nicht angreift und bei Raumtemperatur eingesetzt werden kann. Zu Beginn wird der Elektrolyt nur leicht gerührt, um Rührspuren auf der Substratoberfläche zu vermeiden. Nach 30 s, wenn sich ein konstanter Polierstrom ($40\text{-}80\text{ mA/cm}^2$) einstellt, wird die Rührgeschwindigkeit verdoppelt und der Polierprozess für 3 bis 5 Minuten bei einem größeren Polierstrom ($70\text{-}120\text{ mA/cm}^2$) fortgesetzt. Zum Schluss wird die Probenoberfläche mit destilliertem Wasser gründlich gereinigt. Danach beträgt die Rauigkeit lokal weniger als 30 nm, wie rasterkraftmikroskopische Untersuchungen belegen. Die makroskopische Rauigkeit ist aber wesentlich größer. Seit kurzem wurden die Substrate auch mechanisch poliert, um eine homogene Rauigkeit von ca. 40 nm über der gesamten Substratoberfläche zu erzielen.

Elektrochemische Zelle

Zur Herstellung der geordneten Al_2O_3 -Porenstrukturen wurde eine leicht modifizierte Version der von Jessensky entwickelten elektrochemischen Zelle verwendet (Abb. 2.4) [4]. Die Aluminiumscheibe wird zwischen einem Teflonbecher und einer Kupfergrundplatte befestigt. Im Boden des Teflonbechers befindet sich ein Loch, dessen Fläche der zu oxidierenden Substratfläche entspricht. Entsprechend den Erfordernissen wurden Teflonbecher mit einem Lochdurchmesser von 5 bis 25 mm verwendet. Um ein Auslaufen des Elektrolyten zu verhindern, befindet sich zwischen der Unterseite des Teflonbechers und dem Metallsubstrat ein O-Ring. Der Elektrolyt wird kontinuierlich gerührt, damit sich kein Konzentrations- und Temperaturgefälle innerhalb der Lösung aufbaut. Der gesamte Aufbau steht auf einer Kühlplatte, die von einem Peltierelement gekühlt wird. Über dem Peltierelement ist ein Pt100-Temperaturwiderstand angebracht, mit dessen Hilfe über einen Rechner die Temperatur der Kühlplatte und damit der gesamten Zelle gesteuert wird. Unter dem Peltierelement ist eine Wasserkühlleitung angebracht, um die entstehende Wärme von der Unterseite des Peltierelementes abzuführen. Die elektrochemische Zelle besteht zum größten Teil wegen der sehr guten thermischen Leitfähigkeit aus Kupfer. Die gesamte Zelle ist durch einen Styropormantel nach außen thermisch isoliert, sodass innerhalb der elektrochemischen Zelle zwischen Elektrolyt, Aluminiumsubstrat und Kühlplatte eine maximale Temperaturdifferenz von 2°C besteht. Während der Oxidation bildet das Aluminiumsubstrat die Anode und ein Gitter aus Platindraht die Gegenelektrode. Eine technische Neuentwicklung während dieser Arbeit ist die 4er-Zelle. Dabei handelt es sich um einen PVC-Becher anstelle von Teflon mit vier Löchern, um vier gleiche poröse Oxidproben in einem Durchgang herzustellen. Besonders

für die spätere Optimierung der Abscheideparameter hat es sich als praktisch erwiesen, vier identische Porenstrukturen für den Füllprozess herzustellen.

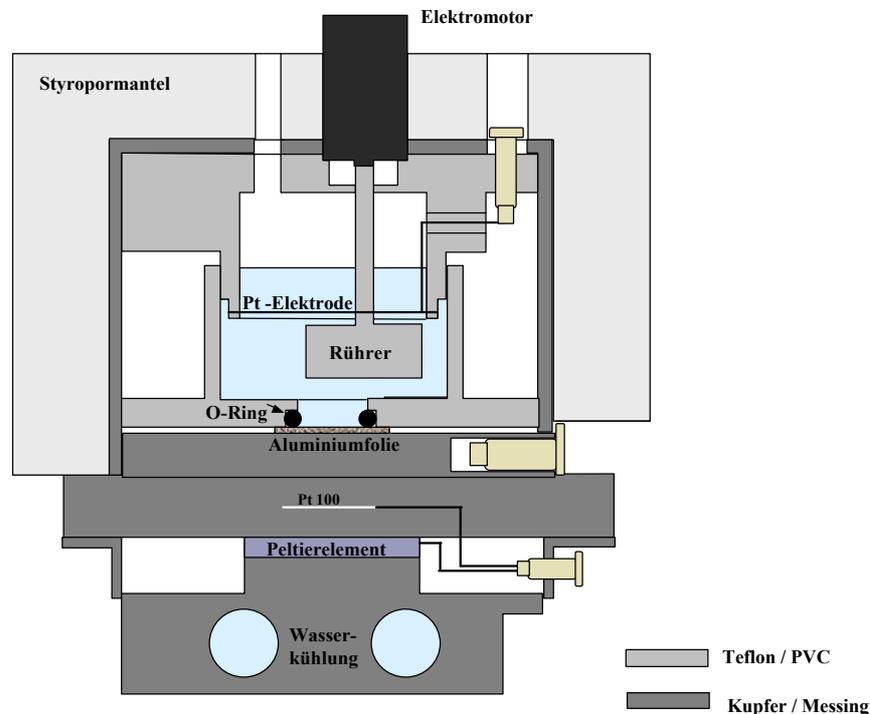


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Ätzzelle mit Kühlung und thermischer Abschirmung.

Für die Spezialfälle des Elektropolierens, des chemischen Aufweitens der Porenstruktur und der Metallabscheidung in den Poren werden folgende Abwandlungen der oben beschriebenen Zelle benutzt: Zum Elektropolieren wird eine technisch vereinfachte elektrochemische Zelle ohne thermische Isolierung verwendet. Durch ein Umpolen des Peltierelementes kann die Kühlplatte zu einer Heizplatte zum Aufweiten und Abscheiden umfunktioniert werden. Während der elektrochemischen Abscheidung dient zeitweise die Probe als Katode und die Platinelektrode als Anode.

Herstellungparameter

Zur Bildung der porösen Al_2O_3 -Schicht werden Elektrolyten aus Oxal-, Schwefel- und Phosphorsäure verwendet. Die Temperatur der Probe und des Elektrolyten beträgt $1-3^\circ \text{C}$. Temperatur, Spannung und Strom werden per Computer gesteuert und kontrolliert.

Oxalsäure

Geordnete Porenstrukturen werden in $0,3-0,5 \text{ M}$ Oxalsäure bei einer Zellenspannung von $U_{\text{Ox}} = 40 \text{ V}$ hergestellt. Das vorbehandelte Aluminiumsubstrat

wird in die Ätzzelle eingebaut, und der Elektrolyt kann bei Raumtemperatur in den Teflonbecher gegeben werden. Die gesamte Versuchsanordnung wird auf die vorgegebene Temperatur gekühlt, bis sich der Strom des Peltierelementes nach 1½-2 h eingeregelt hat. Die erste anodische Oxidation läuft 2-4 Tage, bis sich an der Wachstumsfront ein hoher Ordnungsgrad der Poren eingestellt hat. Die Dicke der Porenstruktur beträgt 100-200 µm, und Wachstumsgeschwindigkeit ist 1-2 µm/h bei einer stabilisierten Stromdichte von $I_{Ox} \approx 1,3 \text{ mA/cm}^2$.

Schwefelsäure

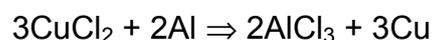
Schwefelsäure ist die stärkste unter den verwendeten Säuren und greift die polierte Aluminiumoberfläche an, bevor U_{Ox} angelegt wird. Daher werden die Probe und die Schwefelsäure getrennt voneinander in einem Gefrierfach auf 0° C gekühlt. Die Kühlplatte wird auf eine Temperatur von 1-2° C eingestellt, und die Zelle wird im Kühlschrank vorgekühlt. Kurz vor Start der Oxidation wird der Elektrolyt in den Teflonbecher gefüllt, die gesamte Ätzzelle wird rasch zusammengebaut und die Zellenspannung eingeschaltet. Bei Schwefelsäure ist das Oxidwachstum ungefähr doppelt so schnell wie bei Oxalsäure mit 2-3,5 µm/h. Ein hoher Ordnungsgrad der Poren wird nach 1-2 Tagen mit 0,3 M bzw. 2 M Schwefelsäurelösung bei einer Oxidationsspannung von 25 V bzw. 18,7 V erzielt. Stabilisierte Stromdichten liegen bei $I_{Ox} \approx 2,5 \text{ mA/cm}^2$.

Phosphorsäure

Geordnete Porenstrukturen werden in 0,1-0,3 M Phosphorsäure bei $U_{Ox} = 195 \text{ V}$ hergestellt. Der Elektrolyt kann bei Raumtemperatur in den Teflonbecher gegeben werden, und die gesamte Versuchsanordnung wird auf 0°C gekühlt. Der Elektrolyt wird schnell gerührt (150 U/min), damit die große Wärmemenge, die während der Oxidation bei $U_{Ox} = 195 \text{ V}$ an den Porenböden entsteht, abgeführt werden kann. Ein hoher Ordnungsgrad der Poren wird nach 2 Tagen erreicht. Die Wachstumsgeschwindigkeit beträgt 4-5 µm/h bei einer stabilisierten Stromdichte von $I_{Ox} \approx 3 \text{ mA/cm}^2$.

Selektive Auflösung des Aluminiumsubstrats

Zur Untersuchung der Porenanordnung auf der Unterseite der Oxidmatrix wird auf der Oberseite der porösen Struktur ein Siliziumsubstrat mit einem Epoxidharz-Klebstoff befestigt. Das Aluminiumsubstrat wird selektiv in einer Lösung aus 7 M HCl und 0,2 M CuCl_2 [46] aufgelöst:



Die Oxidstruktur verbleibt auf dem Siliziumträger und wird anschließend gereinigt. Die halbkugelförmigen Porenböden werden dann mit einem fokussierten Ionenstrahl abgetragen, um elektronenmikroskopisch den Ordnungsgrad der Poren zu bestimmen. In früheren Publikation wurde das Aluminium selektiv mit einer gesättigten HgCl-Lösung aufgelöst [4]. Unter gesundheitlichen und umwelttechnischen Aspekten ist diese Lösung sehr problematisch, da in großen Mengen Quecksilber als Abfallprodukt entsteht. Die in jüngster Zeit benutzte $\text{CuCl}_2\text{-HCl}$ -Lösung löst das Aluminium wesentlich schneller und schonender auf. Es bildet sich als Abfallprodukt der Reaktion nur ein kupferhaltiges Granulat auf der Al_2O_3 -Oberfläche, das leicht entfernt werden kann.

Zweistufige Oxidation

Um hochgeordnete Porenstrukturen mit einer scharfen Porendurchmesser-Verteilung über die gesamte Oxiddicke zu erhalten, wird eine zweistufige Anodisation durchgeführt. Während der ersten Oxidation von 2-4 Tagen bildet sich eine dicke poröse Oxidschicht, die an den Porenöffnungen völlig ungeordnet ist und an den Porenböden einen hohen Ordnungsgrad aufweist. Selektiv wird der gesamte Oxidfilm mit einer Lösung aus Phosphor- und Chromsäure (0,2 M CrO_3 ; 0,6 M H_3PO_4) für 10h bei 40 °C aufgelöst. Die Aluminiumoberfläche behält den Abdruck der hexagonal angeordneten, halbkugelförmigen Porenböden. Die regelmäßigen Vertiefungen in der Metalloberfläche dienen bei der zweiten Oxidation als Maske zur Porenbildung. Während der zweiten Oxidation weist das Porenwachstum von Anfang an einen sehr hohen Ordnungsgrad und die Porenkanäle über die gesamte Oxiddicke einen konstanten Durchmesser auf. Die zweite Oxidation dauert 1-5 h und findet unter den gleichen Bedingungen wie die erste Oxidation statt. Die Schichtdicke beträgt zwischen 1-5 μm . Die für die Abscheidungen magnetischer Materialien benutzten Porenstrukturen wurden ausschließlich mit dem zweistufigen Oxidationsprozess hergestellt.

2.5 Charakterisierung des geordneten Porenwachstums

2.5.1 Domänenstruktur

Abbildung 2.5 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Vorder- und Rückseitenansicht einer Al_2O_3 -Porenmatrix, die im geordneten Regime hergestellt wurde (Tab. 2.I). Das Porenwachstum beginnt an der Oberfläche ungeordnet, und die Poren haben eine breite Größenverteilung (Abb. 2.5a). Mit fortschreitendem Wachstum ordnen sich die Porenkanäle an der Wachstumsfront zwischen Oxid und Metall in einem hexagonalen Muster an. Der Ordnungsgrad der Poren nimmt mit fortschreitendem Oxidwachstum zu, und die Porenkanäle bilden Domänen. Abbildung 2.5b zeigt die Rückseite der Oxidstruktur nach einer Oxidationszeit von 3 Tagen. Für die Untersuchung wurde das Metallsubstrat nach der Oxidation selektiv chemisch aufgelöst. Auf der Probenunterseite sind die halbkugelförmigen Außenwände am Porenboden der Oxidstruktur erkennbar. Die Porenböden sind regelmäßig in einem hexagonalen Muster angeordnet, und die Durchmesser sind fast monodispers.

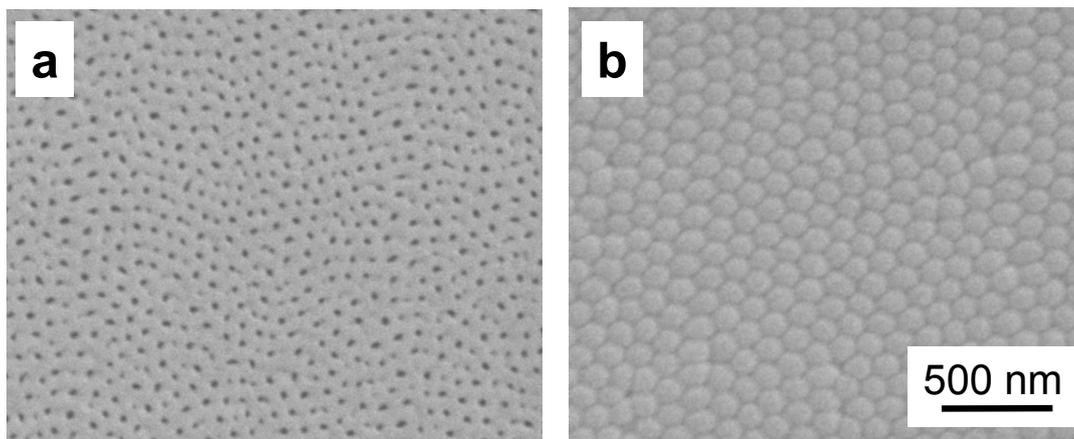


Abb. 2.5: Vorder- (a) und Rückseitenansicht (b) einer Porenstruktur nach der ersten Anodisation in Oxalsäure bei 40V.

Die wichtigsten Wachstumsparameter, das Jahr der Entdeckung und die Entdecker sind für die heute bekannten, fünf geordneten Porenmatrixstrukturen in Tabelle 2.I aufgeführt.

Wird die Gitterkonstante über der Oxidationsspannung für geordnete oder ungeordnete Porenstrukturen aufgetragen, ergibt sich ein linearer Zusammenhang ähnlich (2.3) (Abb. 2.6):

$$D_{Int} \approx 2.5 \text{ nm/V} \cdot U_{ox}. \quad (2.4)$$

Tab. 2.I: Übersicht über die Herstellungsbedingungen geordneter Porenstrukturen.

Elektrolyt	Konzentration c	Zellenspannung U_{ox}	Porenabstand D_{Int}	Entdecker (Jahr)
Oxalsäure	0,3 M	40 V	≈ 100 nm	Masuda et al. (1995)
Schwefelsäure	0,3 M	25 V	≈ 65 nm	Masuda et al. (1997)
Schwefelsäure	2 M	19 V	≈ 50 nm	Jessensky, MPI-Halle (1997)
Phosphorsäure	1 M	160 V	≈ 420 nm	Li, MPI-Halle (1998)
Phosphorsäure	0,1..0,3 M	195 V	≈ 500 nm	Masuda et al. (1998)

Dieser Zusammenhang ergibt sich aus der Tatsache [42], dass die Wände zwischen benachbarten Poren komplett oxidiert sind, d.h. $D_{Int} \approx 2d_{Ox}$. Bei niedrigem U_{Ox} (< 50 V) bilden sich hochgeordnete Porenstrukturen in Oxal- und Schwefelsäure und bei hohem U_{Ox} bilden sich geordnete Strukturen mit Phosphorsäure (Tab. 2.I). Für Spannungen zwischen 50 und 150 V, d.h. Gitterabständen von $D_{Int} = 120$ bis 400 nm sind keine geordneten Wachstumsregime bekannt.

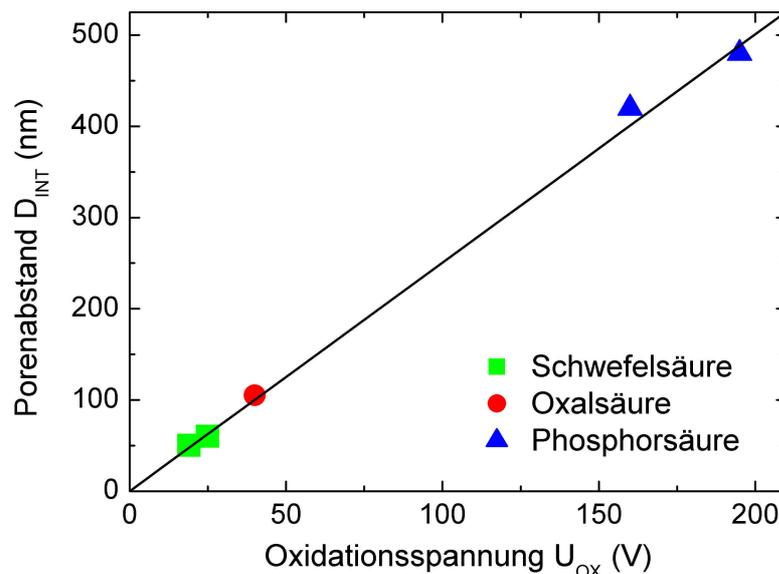


Abb. 2.6: Gitterkonstante als Funktion der Oxidationsspannung (2.4). Die geordneten Regime (Tab.2. I) sind als Punkte eingezeichnet.

Zur besseren Analyse der Probe wurden die Porenböden mittels einer fokussierten Ionensputterquelle entfernt und die Porenkanäle chemisch aufgeweitet. Abb. 2.7a zeigt die gitterförmige Anordnung der Porenkanäle auf der Rückseite der Oxidmatrix. Um den Ordnungsgrad dieser Struktur näher zu untersuchen, wurde Abb. 2.7a/b mittels eines Bildverarbeitungsprogramms von F. Müller bearbeitet (Abb. 2.7c/d). Es wurde die Orientierung der einzelnen Poren zu seinen nächsten sechs Nachbarporen sowie die Porendurchmesser-

verteilung (Abb. 2.8b) bestimmt. Die Poren wurden entsprechend ihrer Orientierung von -30° bis $+30^\circ$ mit Fehlfarben gekennzeichnet, wodurch Porendomänen sichtbar werden. Die Größe der geordneten Porendomänen wächst mit der Oxidationszeit an [47] und erreicht typischerweise 10-15 Porenabstände D_{int} nach einigen Tagen (Abb. 2.5). Korngrenzen zwischen den Porendomänen sind an den Farbkontrasten zwischen den Farbdomänen erkennbar. In Analogie zum 3D-Kristallgitter eines polykristallinen Festkörpers gibt es in den 2D-Porengittern des porösen Al_2O_3 auch Gitterfehler. Diese sind an graduellen Farbveränderungen innerhalb einer Porendomäne oder an einzelnen Poren, die einen anderen Farbton aufweisen als die nächsten Nachbarn, zu erkennen. Weiter wurde die Porendurchmesserverteilung und die radiale Verteilungsfunktion der nächsten Nachbarn mit demselben Programm bestimmt (Abb. 2.8a/b). Bei geordneten Porenstrukturen hat die Porendurchmesserverteilung (Abb. 2.8b) eine Standardabweichung von 10%, wogegen bei

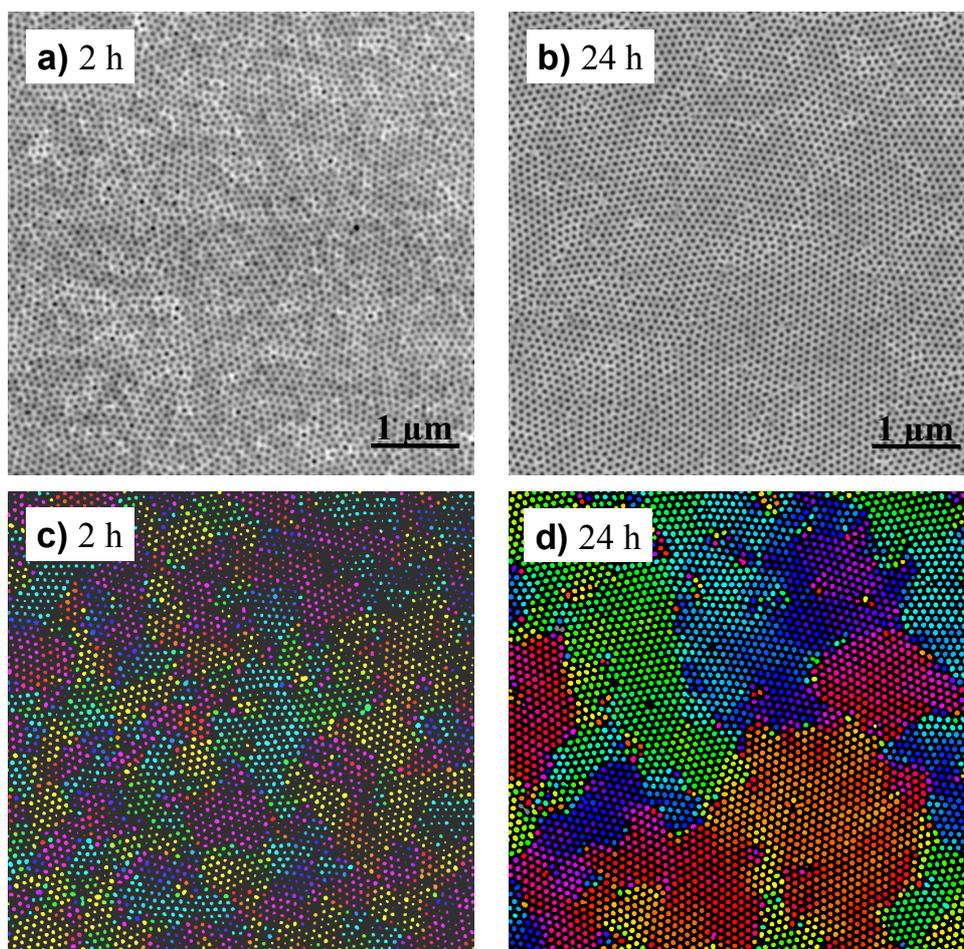


Abb. 2.7: (a) und (b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oxalsäure-Porenstrukturen nach 2 h bzw. 24 h Anodisation. (c) und (d) Kennzeichnungen der Porendomänen mittels numerischer Bildverarbeitung. Gleiche Farben bedeuten gleiche Orientierung der Poren.

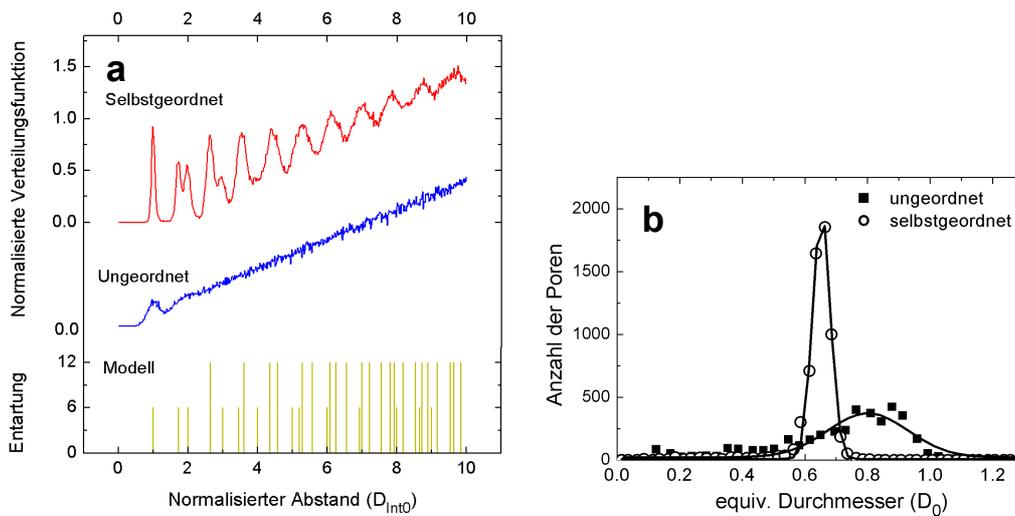


Abb. 2.8: Auswertung der radialen Verteilungsfunktion der nächsten Nachbarn (a) und der Porendurchmesserverteilung (b) mittels numerischer Bildverarbeitung.

typischen ungeordneten Porenstrukturen diese größer als 50% ist [48,49]. Die radiale Verteilungsfunktion (Abb. 2.8a) zeigt für die geordneten Strukturen eine gute Übereinstimmung mit einem perfekten hexagonalen 2D-Kristall über mehr als 10 mal den periodischen Porenabstand D_{Int} . Deutlich ist das Doublett zum übernächsten Nachbarn zu erkennen.

2.5.2 Porenwandstruktur

Die Wände der geordneten Porenstrukturen bestehen aus zwei unterschiedlichen Oxidschichten. Vergleichbar mit einer Bienenwabe besteht das Porengerüst aus einem Gerüst mit inneren, hochreinen Al_2O_3 Porenwänden, die wie biologische Zellwände miteinander verbunden sind (Abb. 2.9). Die Wände der Porenkanäle sind von einer relativ dicken, anionkontaminierten Oxidschicht umgeben [50;51]. Die äußere Oxidschicht ist chemisch stark von Säurebestandteilen (3-15 gew.%) [51;52] verunreinigt und enthält einige gew.% H_2O . Aufgrund der Verunreinigungen lösen sich die äußeren Porenwände in Säuren ungefähr 25 mal schneller auf als die inneren Oxidwände [50]. Das Schichtdickenverhältnis der beiden Oxidschichten hängt von Art und Konzentration des Elektrolyten und der Oxidationsspannung ab [50]. Für die geordneten Porenregime in Schwefel-, Oxal- und Phosphorsäure sind transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen der Porenwände in Abb. 2.9b-d dargestellt. Aus den TEM-Bildern wird sichtbar, dass die inneren Oxidwände stärker die Elektronen streuen (dunkler Kontrast). Dies deutet auf eine höhere Dichte im Vergleich zur äußeren Oxidschicht (heller Kontrast) hin. Es bestätigt sich die

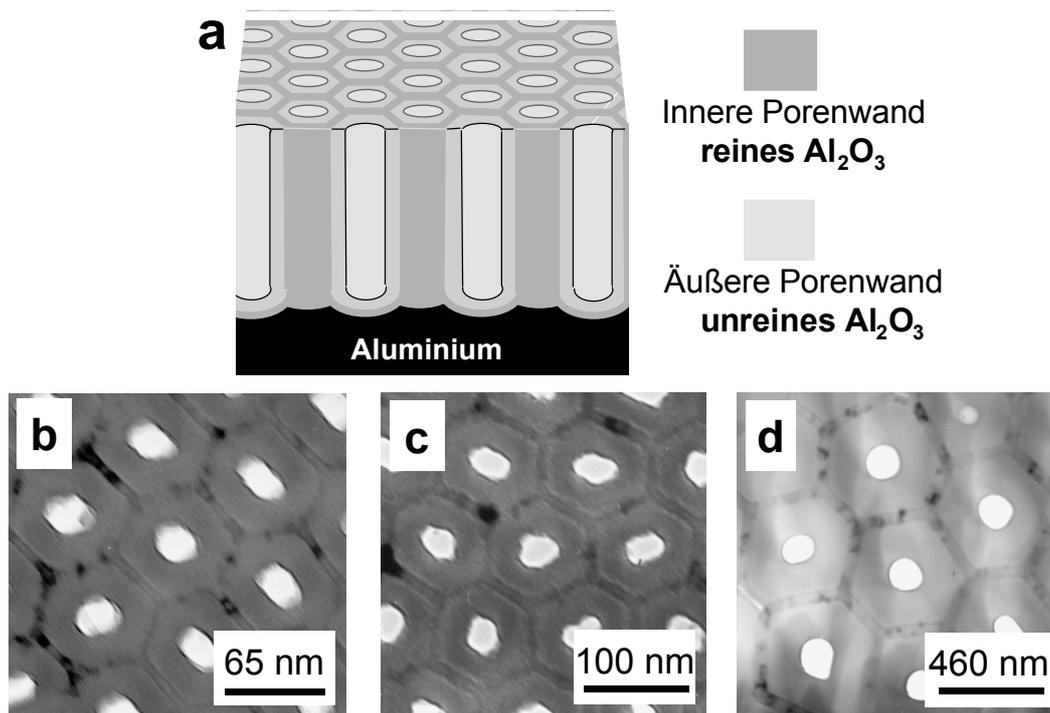


Abb. 2.9: (a) Schematische Darstellung der Porenwandstruktur, die aus einem hochreinen inneren Oxid und einem anionenkontaminierten äußeren Oxid besteht. (b-d) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der geordneten Strukturen für Schwefel- (b), Oxal- (b) bzw. Phosphorsäure (c).

Tab. 2.II: Auswertung der TEM-Bilder (Abb. 2.9).

Elektrolyt	Porenabstand D_{Int}	Wandstärke innen D_{IN}	Porendurchmesser D_P	Porosität P
Schwefelsäure (25V)	66,3 nm	7,2 nm	24 nm	12%
Oxalsäure (40 V)	105 nm	9,1 nm	31 nm	8%
Phosphorsäure (195 V)	501 nm	54 nm	158,4 nm	9%

chemische Kontamination der äußeren Oxidschicht durch Anionen und Wasser. Im Gegensatz zu Thompson et al. [52] konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass das Dickenverhältnis der inneren zur äußeren Oxidschicht im geordneten Wachstumsregime für unterschiedliche Elektrolyten konstant ist. Thompson hatte für ungeordnete Wachstumsregime Verhältnisse von innerer zu äußerer Oxidschicht von 0,05 für Schwefelsäure, 0,1 für Oxalsäure und 0,5 für Phosphorsäure bestimmt. Für die drei geordneten Porenstrukturen in Abb. 2.9 wurde ein konstanter Wert von 0,18-0,24 ermittelt. Dieser Widerspruch kann darin begründet sein, dass Thompsons Untersuchungen an ungeordneten Strukturen vorgenommen wurden, die von den Bedingungen des geordneten

Wachstums stark abweichen. Zum Beispiel wurden die Phosphorsäurestrukturen bei $U_{Ox} = 50$ V hergestellt, obwohl das Optimum für diese Strukturen bei 195 V liegt. Aus den TEM-Aufnahmen wird weiterhin erkennbar, dass das Verhältnis D_{Int} zu D_P , d.h. die Porosität, für die geordneten Wachstumsregime identisch ist. Aus Abb. 2.9 b-d ergibt sich eine Porosität um 10 % (Tab. 2.II).

2.6 Modell zum geordneten Porenwachstum

Der Vergleich mit einem Kristallgitter ergibt zwingend, dass eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Poren existieren muss, um eine kristalline Ordnung zu erhalten. Es ist von Jessensky [5] und Li [7] beobachtet worden, dass die maßgebliche Triebkraft der mechanische Stress infolge der Volumenausdehnung bei der Umwandlung von Aluminium zum porösen Al_2O_3 ist [51]. Wenn Aluminium zu Al_2O_3 umgewandelt wird, muss Aluminium Sauerstoffatome aufnehmen und gewinnt dabei an Volumen. Bei Analysen der Volumenausdehnung [4;5] ist untersucht worden, in welchem Maße sich das Volumen der Oxidstruktur im Vergleich zum Ausgangsmaterial ausdehnt. Bei der Oxidation von dünnen Aluminiumfilmen verdoppelt sich im Idealfall das Volumen ($\xi_0 = 2$). Bei der elektrochemischen Umwandlung von Aluminium zu porösen Al_2O_3 verbleiben nicht alle Al-Atome in der porösen Schicht, sondern ein Teil löst sich im Elektrolyten. Die gemessenen Volumenausdehnungskoeffizienten ξ liegen abhängig von den Oxidationsparametern zwischen 0,8 und 1,8 [4;5;7]. Im Falle des selbstgeordneten Porenwachstums wurde übereinstimmend für alle Elektrolyten ein Ausdehnungskoeffizient $\xi \approx 1,4$ ermittelt [7]; dies entspricht 70 % der Aluminiumatome. In dieser Arbeit sind diese Werte mittels der genaueren Methode der Atom-Absorptionsspektroskopie (AAS) verifiziert worden. Es ergibt sich ein leicht höherer Wert von 77%.

Mit AAS wird die Anzahl der Aluminiumionen im Elektrolyten nach der anodischen Oxidation flammenspektroskopisch bestimmt. Die Stromeffizienz ergibt sich aus

$$\frac{x}{x_0} = \frac{3F V_{el} c_{AAS}}{27 \frac{g}{mol} \int I_{Ox} dt} \quad (2.5)$$

mit $\xi_0 = 2$, F = Faradaykonstante, V_{el} = Volumen des Elektrolyten, c_{AAS} = mit AAS bestimmte Ionenkonzentration. Das Integral im Nenner gibt die geflossenen Ladungen über den gesamten Zeitraum der Oxidation an.

Beim geordneten Porenwachstum herrscht ein moderater mechanischer Stress ($\xi \approx 1,4-1,5$) in der Oxidmatrix. Wenn die Oxidationsspannung U_{Ox} für einen Elektrolyten variiert wird, schwankt ξ von 0,8 bis 1,8 [4]. Kein geordnetes Porenwachstum wird für $\xi \leq 1,3$ oder für $\xi > 1,6$ beobachtet. Für $\xi \leq 1,3$ existieren keine und nicht-ausreichende abstoßende mechanische Kräfte zwischen den Porenkanälen, was zur Bildung einer amorphen Porenstruktur führt. Für $\xi > 1,6$ verursacht der hohe mechanische Stress eine große Anzahl an Gitterfehlern und begrenzt die Größe der geordneten Domänen. In beiden Extremen sind Schwankungen des Porendurchmessers und der Porenform vorhanden. Zum Beispiel sind bei hohem Stress vor allem elliptische oder dreieckige Poren beobachtet worden.

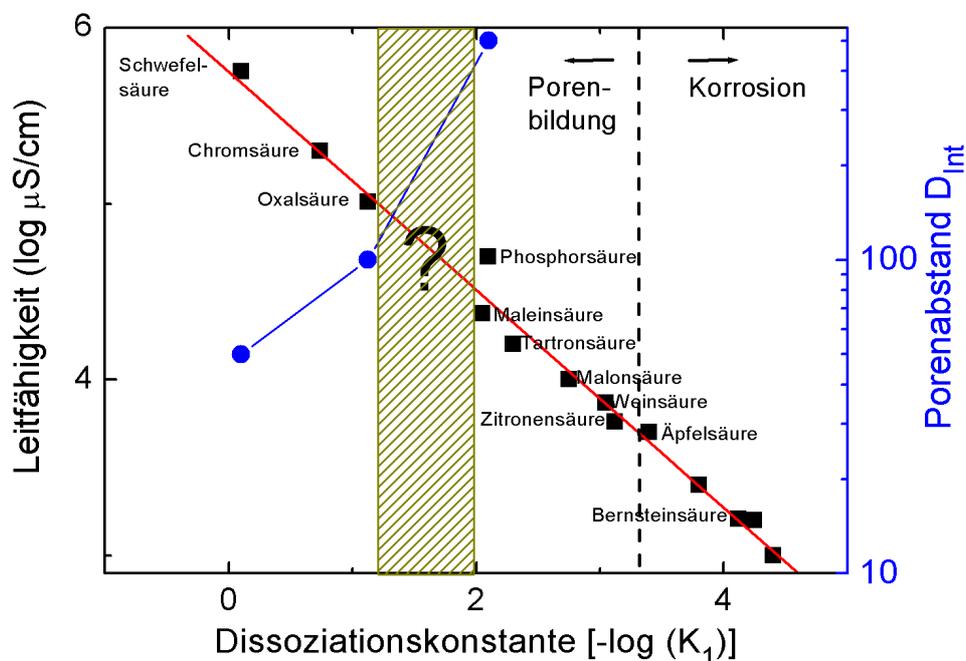


Abb. 2.10: Leitfähigkeit der Elektrolyten als Funktion ihrer Dissoziationskonstante pK_1 nach Kape [55] (links). Porenabstand D_{Int} als Funktion der Dissoziationskonstante pK_1 (rechts). Neue Regime des geordneten Wachstums sind in der schraffierten Zone zu erwarten.

Die Volumenausdehnung von $\xi = 1,4-1,5$ für geordnetes Porenwachstum entspricht einer experimentell ermittelten Porosität von 8 – 10 %, d.h., $D_{Int} / D_P \approx 3$. Um geordnete Regime mit unterschiedlichen D_{Int} zu erhalten, muss zwingend D_P variiert werden können. Der Porendurchmesser D_P ist vor allem durch das Reaktionsverhalten des Elektrolyten (pK_1) vorgegeben [54;55]. Der pK_1 -Wert ist die Dissoziationskonstante für die Abspaltung des ersten Wasserstoffatoms [$c(H_1^+)/c = K_1$]. Je höher der pK_1 -Wert, desto kleiner die Poren. Intuitiv würde man das Gegenteil annehmen, da Schwefelsäure Aluminiumoxid stärker

angreift als z.B. Oxalsäure. Der entscheidende Punkt ist aber, dass die Auflösung an den Porenböden durch Felderhöhungen stattfindet, d.h. für Schwefelsäure werden die kleinsten Felder benötigt, um Poren zu bilden, für Phosphorsäure die größten. Durch die angelegte Spannung wird wiederum D_{Int} über (2.4) definiert, und dadurch werden die Porendurchmesser und -abstände festgelegt. Somit ist die einzige Variationsmöglichkeit die Variation von pK_1 . Abbildung 2.10 zeigt die Leitfähigkeit unterschiedlicher zweiprotoniger Elektrolyten als Funktion des pK_1 -Wertes [55]. Zur Leitfähigkeit tragen die dissoziierten Ionen bei, sodass bei Schwefelsäure alle Ionen, bei Oxalsäure ~ 10% der Oxalationen zum Transport beitragen. Poren entstehen für pK_1 -Werte von 0 (vollständig dissoziiert) bis 3,2, wobei zwischen 1,2 und 2 eine Lücke besteht, die selbstgeordneten Porenstrukturen mit $D_{Int} = 120-400$ nm entsprechen. Mögliche Elektrolyten können im Bereich organischer zweiprotoniger Säuren zu finden sein, sind Gegenstand aktueller Forschungsbemühungen.

3 Elektrochemische Abscheidung der Ferromagnetika

3.1 Einleitung

Die elektrochemische Abscheidung von Metallen auf einer isolierenden Barrierenoxidschicht ($d_{Ox} = 1-1,3 \text{ nm/V} \cdot U_{Ox}$) (Kap. 2.2) erfordert hohe Potenziale. Im Speziellen weisen geordnete Al_2O_3 -Porenstrukturen ($U_{Ox} = 20-200 \text{ V} \Rightarrow d_{Ox} = 25-250 \text{ nm}$) (Kap. 2.4) [4-12] ein besonders dickes Barrierenoxid im Vergleich zu ungeordneten Strukturen ($U_{Ox} = 10-20 \text{ V} \Rightarrow d_{Ox} = 10-25 \text{ nm}$) auf. Hohe Potenziale führen zu einer lokalen Zerstörung der Oxidschicht und zu einer unkontrollierten Abscheidung an Defekten [56;57].

Um dieses Problem zu umgehen, gibt es zwei in der Literatur beschriebene elektrochemische Abscheideverfahren. Bei der ersten Methode wird das Aluminiumsubstrat von der Oxidmatrix entfernt, die Barrierenschicht am Porenboden chemisch aufgelöst und ein Elektrodenkontakt aufgebracht [48;58;59]. Damit kann das Metall mit einem Gleichstrom (DC) bei niedrigen Potenzialen abgeschieden werden. Diese Methode ist nur auf freitragende Membranstrukturen anwendbar, die typischerweise $>20 \mu\text{m}$ dick sind und damit stabil genug sind, um mechanisch gehandhabt werden zu können.

Das zweite Konzept wurde von Caboni 1937 [60-61] zum Füllen der Al_2O_3 -Poren entwickelt. Dabei verbleibt die poröse Oxidstruktur auf dem Aluminiumsubstrat und das Metall wird unmittelbar auf dem Barrierenoxid abgeschieden. Der gleichrichtende Charakter der Barrierenschicht ermöglicht die Abscheidung mittels einer Wechselspannung (AC) [19-23;57;61-64]. Diese Methode eignet sich besonders für dünne Al_2O_3 -Porenstrukturen.

Für die meisten Anwendungen von Nanostrukturen ist eine Dicke der porösen Al_2O_3 -Struktur von wenigen hundert Nanometern erforderlich. Deshalb wurde das Konzept von Caboni in der Arbeit benutzt und weiterentwickelt.

Die entscheidenden Weiterentwicklungen in diesem Abschnitt sind das *strombegrenzte Abdünnen des Barrierenoxides* und die *stromgepulste Materialabscheidung*, welche zu einer 100%-gen Füllung der Porenstrukturen führten. Das strombegrenzte Abdünnen reduziert das Abscheidepotenzial und fördert die Keimbildung in den Poren. Die stromgepulste Abscheidung ermöglicht eine

homogenere Materialabscheidung in den Poren und kompensiert den langsamen diffusionsgetriebenen Ionentransport durch die Poren [65-69].

Im Folgenden wird näher auf die Herstellung und Vorbehandlung der Oxidmatrixstrukturen, das Konzept der stromgepulsten Abscheidung und auf die Morphologie der mit Nickel oder Kobalt gefüllten Oxidporenstrukturen eingegangen. Zusätzlich wird die Abscheidung von Verbindungen aus Ni-Fe, Ni-Pt und Co-Pt diskutiert.

3.2 Präparation der Oxidmatrix

Die Oxidmembrane werden mittels eines zweistufigen Oxidationsprozesses hergestellt (Kap. 2.4.5). Die erste Oxidation dauert zwei bis vier Tage währenddessen sich die Poren mit fortschreitendem Wachstum regelmäßig an der Grenzfläche zwischen Oxid und Metall anordnen (Kap. 2.5). Nach der Oxidation hat die poröse Schicht eine Dicke $d_{Ox} \approx 100 \mu\text{m}$ und einen hohen Ordnungsgrad der Poren am Porenboden. Anschließend wird die komplette poröse Oxidschicht selektiv aufgelöst, und das Aluminiumsubstrat behält den regelmäßigen hexagonalen Abdruck der selbstorganisierten Porenböden (Abb. 3.1a). Diese Vorstrukturierung dient der zweiten Oxidation als Maske, sodass sich von Beginn an eine geordnete Porenmatrix bilden kann (Abb. 3.1b). Strukturen mit einem Porenabstand von 65 und 100 nm und Schichtdicken von ca. 1 μm wurden für die Metallabscheidung präpariert (100nm: 0,3 M Oxalsäure, $U_{Ox} = 40 \text{ V}$ und $T = 2^\circ \text{ C}$; 65 nm: 0,3 M Schwefelsäure, $U_{Ox} = 25 \text{ V}$ und $T = 2^\circ \text{ C}$).

Im Folgenden wird exemplarisch die Präparation der Oxalsäureproben ($D_{Int} = 100\text{nm}$) dargestellt. Der zeitliche Stromverlauf der zweiten Oxidation ist in Abb. 3.2 dargestellt. Nach Bildung des Barrierenoxides (Minimum in der Strom-Zeit-Kurve) bleibt der gemessene Strom nahezu konstant (Abb. 3.2b). Die Geschwindigkeiten, mit der Oxid gebildet und am Porenboden wieder aufgelöst wird, befinden sich im Gleichgewicht. Der gemessene Strom und die Dicke der Barrierenoxide sind konstant. Die Barrierenoxiddicke und Porendurchmesser betragen $d_{Ox} \approx 32 \text{ nm}$ und $D_P = 25 \text{ nm}$ für $D_{Int} = 65 \text{ nm}$, bzw. $d_{Ox} \approx 50 \text{ nm}$ und $D_P = 30 \text{ nm}$ für $D_{Int} = 100 \text{ nm}$ (Kap. 2.2).

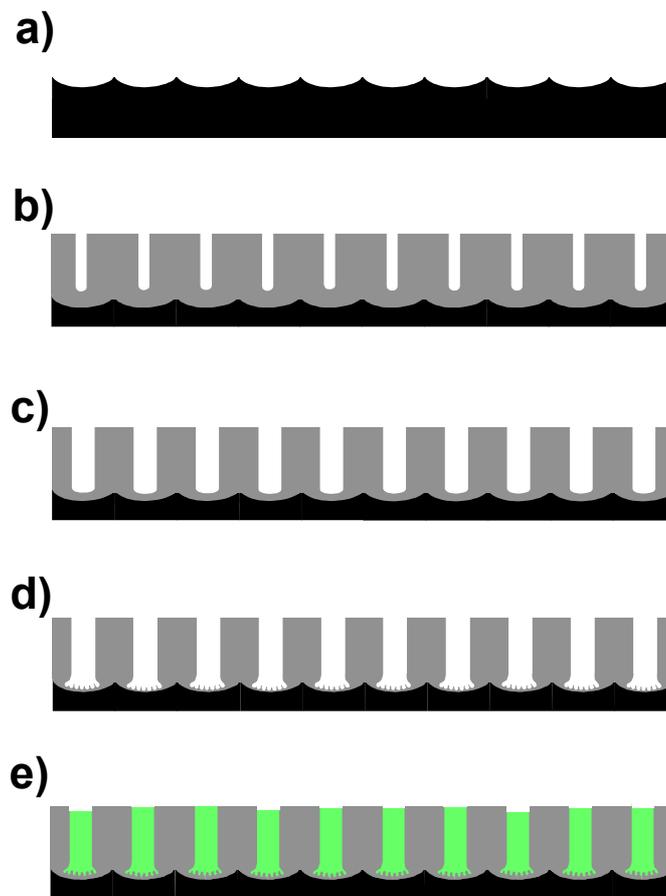
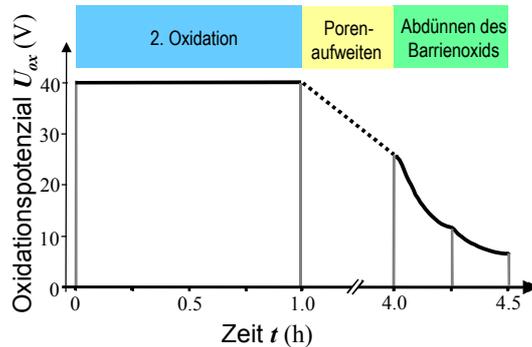


Abb. 3.1: Herstellungs- und Präparationsschritte, die für die spätere Metallabscheidung in der Oxidporenstruktur notwendig sind: **(a)** Vorstrukturierung des Aluminiumsubstrats durch Langzeitoxidation und anschließende selektive Auflösung des Oxids. **(b)** Herstellung der geordneten Porenmatrix durch zweiten Oxidationsschritt. **(c)** Aufweitung der Poren bis zum gewünschten Durchmesser. **(d)** Abdünnung des Barrierenoxids mit mehreren konstanten Stromschritten, Bildung von Dendritenstrukturen am Porenboden. **(e)** Füllung der Poren.

Nach Bildung der geordneten Porenstrukturen wird der Porendurchmesser mittels chemischer Aufweitung an den gewünschten Durchmesser der Nano-Stabmagneten angepasst (Abb. 3.1c; Abb. 3.2). Dafür wird die Oxalsäure auf 30 °C für einen begrenzten Zeitraum erwärmt: 1,5 h ergeben $D_p \approx 40$ nm, 3 h ergeben $D_p \approx 55$ nm (vgl. Abb. 3.2). Außerdem nimmt während der Porenaufweitung die Dicke der Barrierschicht ab, z.B. nach 3 h Porenaufweitung beträgt $d_{Ox} \approx 30$ nm. Dies wurde aus dem in diesem Zeitraum von 40 auf 25 V gesunkenen Oxidationspotenzial berechnet (Abb. 3.2). Der Elektrolyt wird auf 2° C gekühlt, um der Aufweitungprozess zu beenden.

a) Oxidationspotenzial



b) Oxidationsstrom

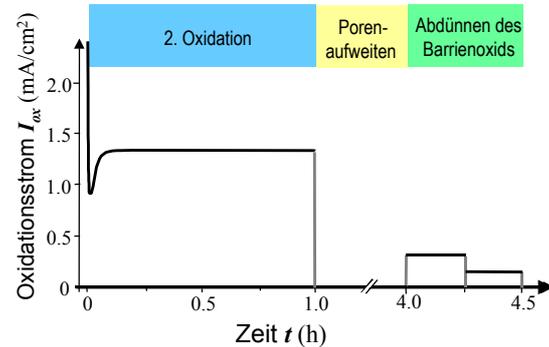


Abb. 3.2: Oxidationspotenzial (a) und Oxidationsstrom (b) während der Herstellung einer Porenstruktur mit $D_{Int} = 100$ nm, $D_P = 55$ nm, $d_{Ox} < 10$ nm. Gezeigt werden die 2. Oxidation ($T = 2^\circ$ C), das chemische Aufweiten der Poren ($T = 30^\circ$ C) und das Abdünnen des Barrierenoxids ($T = 2^\circ$ C) in 0,3 M Oxalsäure.

Um die Dicke des Barrierenoxides deutlich zu reduzieren (Abb. 3.1d), wird die Porenstruktur strombegrenzt in mehreren Schritten von 15 min oxidiert. In Abhängigkeit vom Aufweitungsgrad der Porenkanäle beträgt die Höhe des Stroms beim ersten Aufweitungsschritt zwischen 22% für $D_P = 55$ nm (Oxalsäure) und 40% für $D_P = 25$ nm (Schwefelsäure) bzw. 30 nm (Oxalsäure) des gemessenen Stroms bei der Bildung der Porenstruktur. Der Strom I_{ox} wird schrittweise halbiert, bis ein Oxidationspotenzial von 6-7 V erreicht ist, welches einer Dicke der Barrierenschicht von weniger als 10 nm entspricht. Im gezeigten Beispiel für $D_P = 50$ nm (Abb. 3.2) wurde in zwei Schritten von 290 und 145 μ A/cm² abgedünnt, um die gewünschte Schichtdicke d_{Ox} zu erreichen.

Bei dem Abdünnprozess wird am Porenboden Oxid im stärkeren Maße aufgelöst als sich neu bilden kann, bis sich ein neues Gleichgewicht zwischen den beiden Prozessen einstellt und die Dicke des Barrierenoxids konstant bleibt. Die momentane Dicke der Barrierenschicht d_{Ox} wird anhand $d_{Ox} \approx 1,3$ nm/V \cdot U_{ox} berechnet (Kap. 2.2). Wird die Barrierenschicht darüber hinaus abgedünnt, führt dies häufig zu Absplitterungen der Oxidstruktur vom Aluminiumsubstrat während der Metallabscheidung.

Im Verlauf der Oxidation mit einem konstanten Strom kommt es zum Aufspalten der Poren in eine Dendritenporenstruktur an der Wachstumsfront, da unter Gleichgewichtsbedingungen die Porenflächendichte c wie folgt gegeben ist [42]:

$$c = \frac{2}{\sqrt{3}D_{Int}^2} \approx \frac{1,85 \cdot 10^{13} V^2 / cm^2}{U_{Ox}^2}. \quad (3.1)$$

Es ist anzunehmen, dass die Dendritenstruktur sich vorteilhaft bei der Nukleation der Abscheidekeime auswirkt (Abb. 3.1e). Der Abdünnvorgang führt am Ende zu einer beträchtlichen Abnahme der Potenzialbarriere ($U_{Ox} = 25-40 \text{ V} \rightarrow 6-7 \text{ V}$; Abb. 3.2a) und fördert eine homogene elektrochemische Abscheidung.

3.3 Stromgepulste Abscheidung

Seit Jahrzehnten wird eine sinusförmige Wechselspannung (AC) zur direkten Metallabscheidung auf Barrierenoxiden benutzt [19-23,57,61-64]. Typische Porenfüllgrade η liegen im Bereich von $\eta = 5-20 \%$ [22;23]. Für viele Anwendungen, vor allem magnetische Speichermedien, ist eine vollständige Porenfüllung ($\eta \approx 100\%$) erforderlich. Im Verlauf der AC-Abscheidung nehmen die Potenzialbarrieren und Widerstände aufgrund der Materialabscheidung zu und die Abscheiderate kommt zum Erliegen. Da Amplitude und Frequenz fest eingestellt werden, kann sich der Abscheidungsprozess nicht an zeitliche Veränderungen anpassen. Mit Gleichspannung (DC) werden noch viel geringere Füllgrade bei der Abscheidung auf dem Barrierenoxid erzielt ($\eta < 1\%$) [46]. Fast der gesamte Potenzialabfall findet über der Barrierenschicht statt, sodass geringe Dickenfluktuationen in der Barrierenschicht der Poren zu einem lokal sehr inhomogenen Füllgrad führen.

In dieser Arbeit wurde das Konzept der elektrochemischen Abscheidung mittels konstanter Strompulse aufgegriffen [65-69] und fortentwickelt. Angewandt werden kurze Strompulse ($t_{Puls} = 2-10 \text{ ms}$), denen längere Pausen ($t_{aus} = 0,2-5 \text{ s}$) folgen (Abb. 3.3). Dieses Verfahren ermöglicht die Kontrolle über die Abscheiderate und kann an den durch thermische Diffusion bestimmten Ionentransport durch die Porenkanäle angepasst werden. Im Moment der Abscheidung ist das Abscheidevolumen

$$V = \frac{P}{4} D_P^2 \sqrt{D_{Diff} t_{Puls}} \quad (3.2)$$

in jeder Pore ausreichend mit Metallionen versorgt, sodass die Potenzialunterschiede zwischen den Poren gering bleiben und eine homogene Abscheiderate erzielt wird. Typische Abscheidevolumina für $t_{Puls} = 8 \text{ ms}$ entsprechen dem Porenvolumen für eine Nickel-Diffusionskonstante $D_{Diff} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

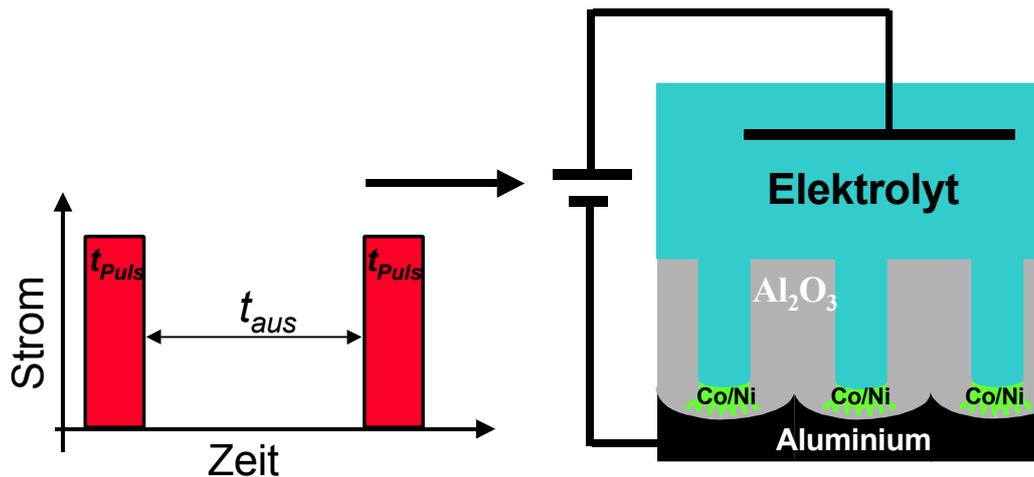


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der strom-gepulsten Metallabscheidung am Porenboden der Al_2O_3 -Porenstruktur.

Während der Abscheidung entsteht entlang jeder Pore ein Konzentrationsgradient, der zur thermischen Diffusion von Metallionen zum Porenboden hinführt. Der Wanderungsprozess der Ionen von der Porenöffnung zum Ort der Abscheidung nimmt eine gewisse Zeit in Anspruch. Es wurde abgeschätzt, dass innerhalb des Bereichs bis 210 nm vom Porenboden entfernt die gesamten Metallionen verbraucht werden. Dies sind ungefähr 21% aller Metallionen innerhalb der Porenstruktur. Die folgenden Parameter gingen in die Berechnung ein: Metallionenkonzentration $c_{Me} = 1,33 \text{ mol/l}$, $L = 1 \text{ }\mu\text{m}$, $P = 10\%$, $I_{Puls} = 70 \text{ mA/cm}^2$, $t_{Puls} = 8 \text{ ms}$ und 100 % Stromeffizienz. Wenn mehr Ionen abgeschieden werden, als durch die Poren per Diffusion nachgeliefert werden können, kommt es zur Erschöpfung der Ionenkonzentration am Porenboden, und Wasserstoffbildung wird der dominierende elektrochemische Prozess. Außerdem bilden sich während eines Pulses Abfallprodukte, z.B. Hydroxidionen, die zur Erhöhung des pH-Wertes (basisch) in der Pore führen. Für den homogenen Füllprozess ist ein konstanter pH-Wert in den Poren notwendig, um nicht für die Abscheidung störende chemische Nebenreaktionen auszulösen [70], wie z.B. Zersetzung der Oxidstruktur. Zur Auffrischung der Ionenkonzentration wird eine relativ lange Verzögerungszeit t_{aus} zwischen zwei aufeinander folgenden Abscheidepulsen eingestellt. Die Verzögerungszeit t_{aus} gewährleistet einen konstanten pH-Wert und eine hohe Metallionenkonzentration am Porenboden und somit nahezu konstante Ausgangsbedingungen vor jedem Strompuls. Verwendet wird das Watts-Bad [71] für das Wachstum der Kobalt- und Nickelstäbe. Dieser Elektrolyt hat eine sehr hohe Metallionenkonzentration, und kann im Vergleich zu [19,72] eine

ausreichende Versorgung der Porenböden mit Metallionen gewährleisten. Das Nickel Watts-Bad besteht aus 300 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45 g/l H_3BO_3 , pH = 4,5, das Kobalt Watts-Bad aus 300 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45 g/l $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45 g/l H_3BO_3 , pH = 4,3. Die Abscheidetemperatur beträgt 35 °C. Zur Abscheidung der Metallverbindungen Ni-Fe, Co-Pt und Ni-Pt wurden modifizierte Watts-Bäder genommen, auf die später eingegangen wird. Die Borsäure dient im Elektrolyten der Reparatur von Unregelmäßigkeiten im Barrierenoxid zu Abscheidungsbeginn [56] und als pH-Puffer. Die Chlorid-Ionen verhindern eine Passivierung der Elektrodenoberfläche.

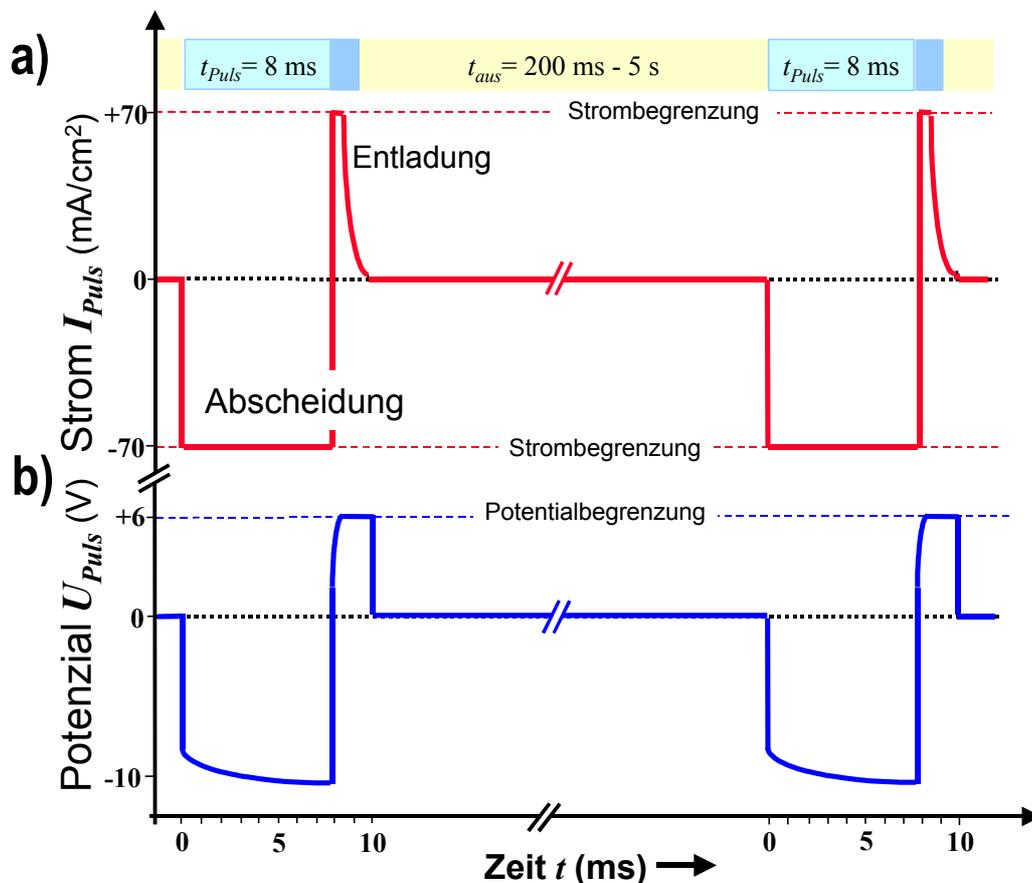


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Abscheidepulsfolge: Zuerst angelegter Strompuls zur Abscheidung (a) und entsprechend gemessenes Abscheidepotenzial (b). Dann mittels positiven Potentialpulses (b) Unterbrechung der Abscheidung, Entladung der Kapazität der Barrierschicht und Homogenisierung des Barrierenoxids. Entsprechend gemessener Strom (a). Wiederholung nach Zeit t_{aus} .

Ein Abscheidezyklus besteht aus zwei Pulsen von einigen ms mit unterschiedlichen Polaritäten. Während eines relativ langen Strompulses mit negativer Polarität wird Metall am Porenboden abgeschieden (Abb. 3.4: $t_{Puls} = 8 \text{ ms}$, $I_{Puls} = -70 \text{ mA/cm}^2$). Im Vergleich mit Abscheidungen unter konstantem Strom

fließen im Moment der Metallabscheidung höhere Stromdichten, die die Anzahl an Nukleationskeimen in jeder Pore deutlich erhöht [69]. Abbildung 3.4 zeigt den zeitlichen Verlauf des angelegten negativen Strompulses (a) und des gemessenen Zellenpotenzials (b). Nach einem raschen Anstieg des negativen Abscheidepotenzials kommt es zu einer langsamen Steigung des Potenzials. Zurückzuführen ist dies auf die Aufladung der Kapazität des Barrieroxides zu Beginn des Abscheidepulses und der Verarmung an Metallionen im Bereich des Porenbodens. Das gemessene Abscheidepotenzial variiert zwischen -7 und -13 V. Nach dem Abscheidepuls folgt ein kurzer Spannungspuls mit negativer Polarität (2 ms, $U_{Puls} = +6$ V), um die Kapazität des Barrieroxides zu entladen, und unmittelbar das elektrische Feld über der Abscheidegrenzfläche zu unterbrechen (Abb. 3.4). Das gemessene Stromsignal (Abb. 3.3a) weicht nur leicht von der Idealform der Entladungskurve einer Kapazität ab [$I \sim \exp(-kt)$]. Der Stromfluss wird für beide Pulse zwischen 20 und 70 mA/cm² begrenzt. Dieser positive Spannungspuls repariert anfänglich Unregelmäßigkeiten im Barrieroxid. Deshalb entspricht U_{Puls} ungefähr U_{Ox} am Ende des Abdünnprozesses (Abb. 3.2b).

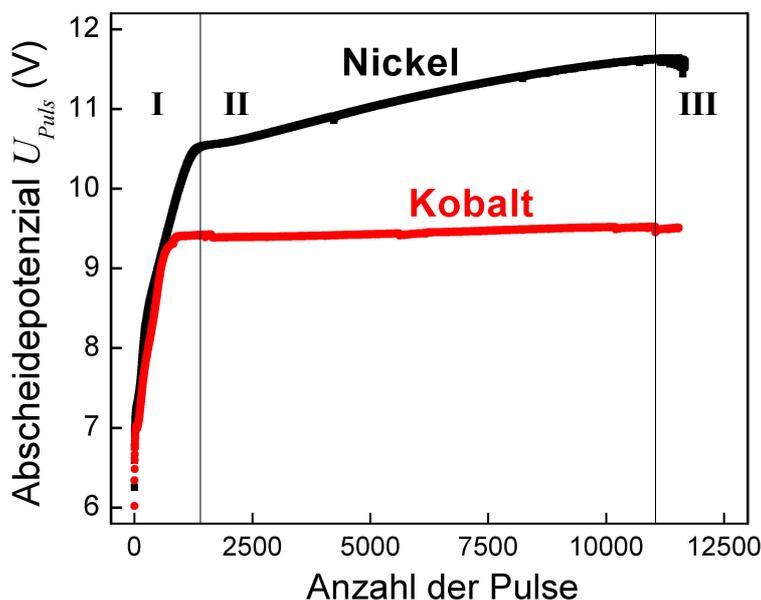


Abb. 3.5: Abscheidepotenzial U_{Puls} im Verlauf der Abscheidung für Nickel und Kobalt. In Regime I wird in dem dendritischen Bereich abgeschieden, dann steigt das Potenzial sehr steil an. In Regime II ist das Potenzial nahezu konstant, die Porenkanäle werden mit Metall gefüllt. In Regime III beginnt die Abscheidung auf der Oberfläche der Porenstruktur.

Der gesamte Abscheideprozess wird per Computer gesteuert und es werden zu den angelegten Strom- oder Potentialpulsen die entsprechend gemessenen Abscheidepotenziale oder -ströme aufgezeichnet. Um Informationen über den

Verlauf des Abscheideprozesses zu bekommen, wird die gemessene Potenzialhöhe U_{Ox} in Abhängigkeit zur Anzahl der angelegten Pulssequenzen aufgetragen. Abbildung 3.5 zeigt den zeitlichen Potenzialverlauf einer Abscheidung für Kobalt und Nickel [$t_{Puls} = 8 \text{ ms}$, $t_{aus} = 0,6 \text{ s}$] in Porenstrukturen mit $D_{Int} = 100 \text{ nm}$ und $D_P = 35 \text{ nm}$. Es sind drei Abscheideregime erkennbar. Zu Beginn der Abscheidung (1. Regime) wird das Metall direkt in die dendritischen Poren abgeschieden, so dass sich in jedem Porenkanal mehrere Abscheidekeime bilden können. Die Porosität und die damit zur Verfügung stehende Abscheidefläche ist am Porenboden aufgrund der sehr hohen Dichte der Dendritenporen ($c = 300 \text{ bis } 500 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$) besonders hoch. Mit zunehmender Füllung der Dendritenstruktur nimmt der Grad der Porenverästelung, die Porosität der Oxidstruktur und somit auch die Abscheidegrenzfläche ab. Auf der vorhandenen Abscheidefläche fließen dann höhere Stromdichten, sodass das Abscheidepotenzial U_{Puls} deutlich ansteigt. Wenn sich der Füllprozess oberhalb der Dendritenstruktur in den geordneten Porenkanälen fortsetzt, steigt das Abscheidepotenzial nur leicht an, da die vorhandene Abscheidegrenzfläche konstant bleibt. Im dritten Abscheideregime nimmt das Abscheidepotenzial ab und rauscht. Die Nanostäbe haben die Porenöffnung erreicht und die Abscheidegrenzfläche nimmt schlagartig zu, sodass geringere Stromdichten an den Grenzflächen fließen.

3.4 Füllgrad der Poren

Die gefüllten Porenstrukturen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht, um den Füllgrad und die Füllhöhe der Poren zu bestimmen. Die Oberfläche der Proben wurde mittels eines fokussierten Argon-Ionenstrahls abgesputtert und eine 100 nm tiefe trichterförmige Vertiefung in der Struktur erzeugt. Die Tiefe des Abtrages konnte aus der Sputterzeit berechnet werden. Aus REM-Bildern mit unterschiedlichen Abdünnstiefen wurde die Längenverteilung der Nanostäbe ermittelt. Abbildung 3.6 zeigt die vergrößerte REM-Aufnahme einer hochgeordneten Al_2O_3 -Porenstruktur, die mit Nickel gefüllt ist. Der Füllgrad einer Nickelprobe mit $D_{Int} = 100 \text{ nm}$, $D_P = 55 \text{ nm}$, $I_{Puls} = 70 \text{ mA/cm}^2$, $t_{Puls} = 8 \text{ ms}$ und $t_{aus} = 1 \text{ s}$ ist in Abb. 3.6 für einen nicht abgedünnten (a) und einen um 100 nm abgedünnten Bereich (b) gezeigt. Nahezu 100% der Poren 100 nm unterhalb der Porenstrukturoberfläche wurden mit Nickel gefüllt (Abb. 3.6b) und erstrecken sich teilweise bis zur Oberfläche. Dies ist an Graustufen in den Poren in Abb. 3.6a zu erkennen. Es ergibt sich eine relative

Längenvariation der Nanostäbe von weniger als 10%, da nur 10% der 1 μm dicken Oxidstruktur abgetragen worden sind. Eine schematische Darstellung der gefüllten Porenstruktur ist in Abbildung 3.6c gezeigt.

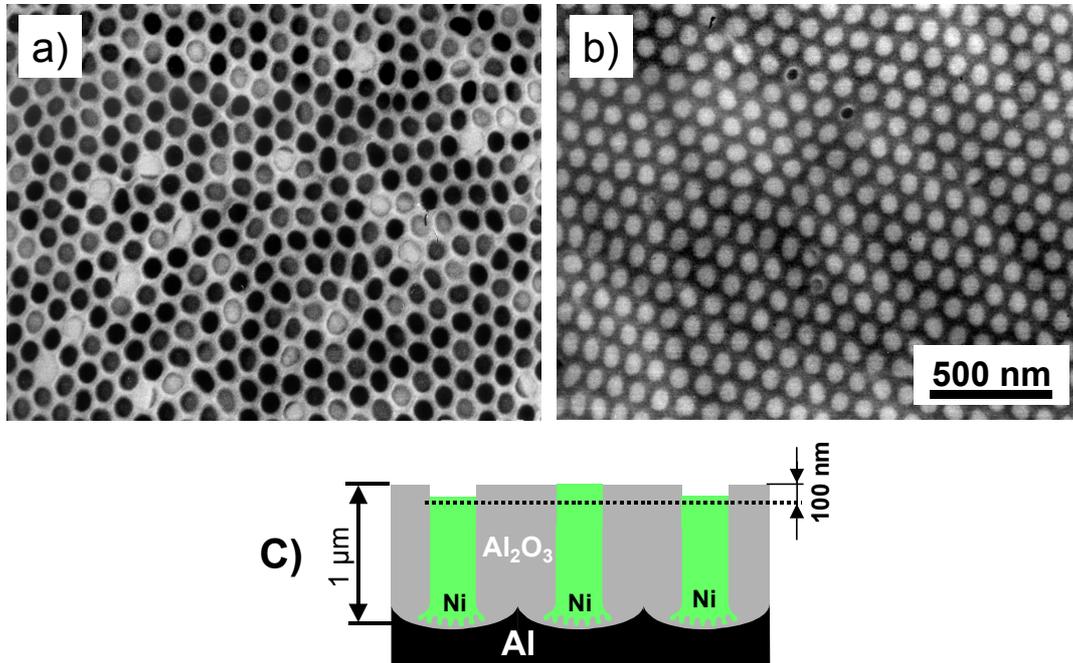


Abb. 3.6: REM-Aufnahme einer mit Nickel gefüllten Al_2O_3 -Struktur vor (a) und nach (b) Ionenstrahlabdünnung. Der Füllgrad der um 10% ($\cong 100$ nm) abgedünnten Probe beträgt nahezu 100 %. (c) Schematische Darstellung der gefüllten Al_2O_3 -Porenstrukturen.

Für Kobalt wurden ähnliche Füllgrade wegen der elektrochemischen Ähnlichkeit von Ausgangssubstanzen, Dichte, Wertigkeit und Redoxpotenzial erreicht. Für kleinere Porendurchmesser von 25 (Schwefelsäure), 30 und 40 nm (Oxalsäure) wurden für angepasste Stromdichten ähnlich hohe Füllgrade erzielt.

3.5 Charakterisierung der ferromagnetischen Nanostäbe

Die kristalline Struktur der Nanostäbe wurde mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Dazu wurden die Stäbe aus der Oxidmatrix gelöst. Durch Ätzen in Chrom-Phosphorsäure (Kap. 2.4.5) für einige Tage können schwebende Nanostäbe erzeugt werden, die mit der Zeit sedimentieren. Nach der Filterung werden in Wasser gelöste Stäbchen tröpfchenweise auf einen TEM-Präparationsträger aufgebracht. Nachdem das Wasser verdunstet ist, entsteht ein dünner Film mit Nanostäben auf dem Kohlenstofffilm des TEM-Trägers. Querschnitte der gefüllten Oxidstrukturen wurden mittels Mikrotom-Schnitttechnik hergestellt.

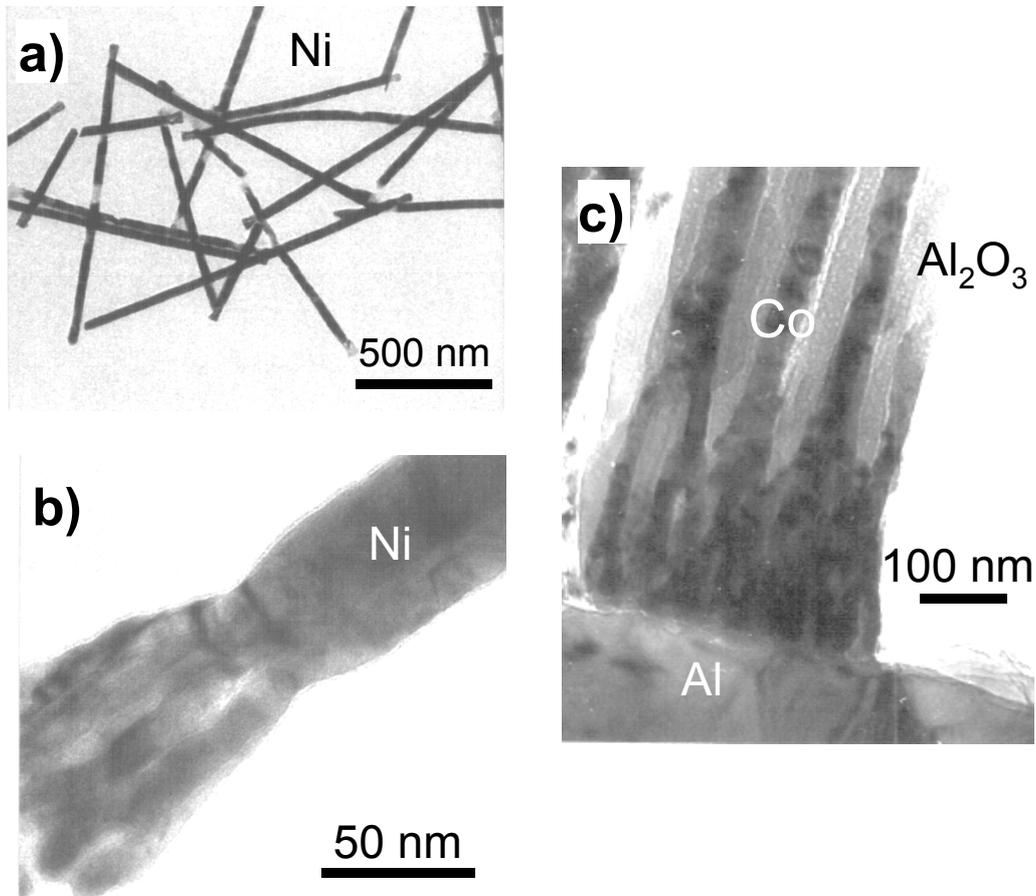


Abb.3.7: TEM-Aufnahmen von herausgelösten Nickelstäben in unterschiedlichen Vergrößerungen (a,b). Die dendritische Stabstruktur am Stabende ist in (b) gut erkennbar. Querschnittsaufnahme einer mit einem Mikrotom präparierten Kobaltprobe.

Abbildung 3.7a zeigt eine typische Verteilung von Nickelnanostäben auf einem TEM-Träger. Die Stäbe haben $D_p = 40$ nm und eine Länge von $L = 1-1,5$ μm . Abb. 3.7b zeigt eine Vergrößerung der 100 nm langen dendritischen Struktur am Stabende. Es sind zwei Verzweigungsebenen der Stäbe zu erkennen, die den beiden Abdünnschritten beim strombegrenzten Abdünnen entsprechen. Abbildung 3.7c zeigt einen Mikrotom-Querschnitt einer Kobaltprobe mit $D_p = 40$ nm. Die Stäbe sind noch in der Oxidmatrix eingebunden, welches sich auf dem Aluminiumsubstrat befindet. Es sind drei Verzweigungsebenen zu erkennen, die dem hier benutzten dreistufigen Abdünnprozess entsprechen. Im dendritischen Bereich hat das Kristallwachstum an einer Vielzahl von Nukleationskeimen begonnen, und die beginnenden Nukleationsstäbe verwachsen im weiteren Verlauf zu einem einzelnen Stab. Ein wesentlicher Bestandteil des sehr guten Füllgrades ist die hohe Anzahl an Keimen pro Pore, die die Wahr-

scheinlichkeit verringert, dass der komplette Porenkanal nicht gefüllt ist. Es ist anzunehmen, dass in früheren Arbeiten eine geringe Anzahl an Nukleationskeimen pro Poren zu geringen Füllgraden führte [24,45].

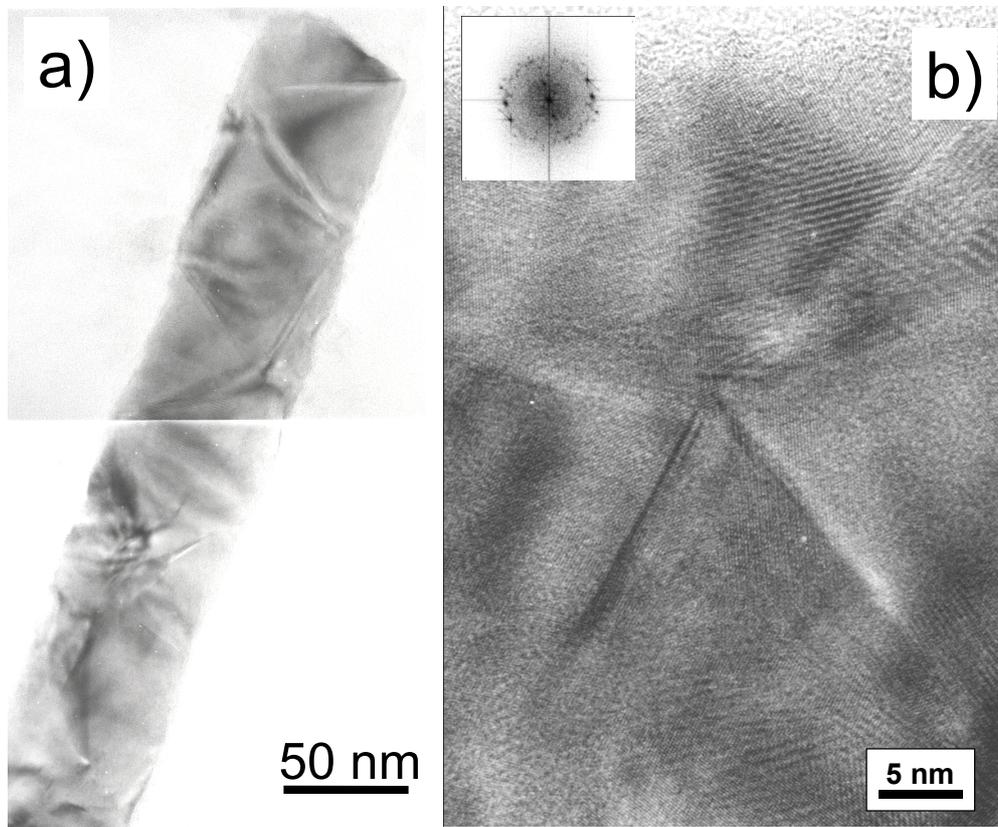


Abb. 3.8: TEM-Aufnahmen eines Nickelnanostabs ($D_p = 55$ nm). (a) Kristallitstruktur innerhalb eines Nickelstabs. Tetraederförmige Kristallite mit $\langle 110 \rangle$ Vorzugsrichtung senkrecht zur Stabachse. (b) Hochauflösende TEM-Aufnahme der Gitterebenen an einer fünffachen Zwillingsversetzung (kfz), Fouriertransformation eingefügt.

Hochauflösende TEM-Untersuchungen ergaben für alle hergestellten Stäbe eine nanokristalline Struktur (Abb. 3.8 und 3.9). Es sind keine Einkristalle sowie amorphe Phasen beobachtet worden. Zwischen den Kristalliten sind keine Oxidphasen sichtbar. Die Stäbe in den TEM-Aufnahmen (Abb. 3.8 und 3.9) sind von einer Oxidschicht umgeben, die sich beim Herauslösen der Stäbe aus der Oxidmatrix mit Chrom-Phosphorsäure gebildet hat.

Der Nickelnanostab in Abb. 3.8 setzt sich aus bis zu 100 nm großen tetraederförmigen Kristalliten zusammen, die sich räumlich zueinander anordnen, so dass 3-fache oder 5-fache Zwillingsversetzungen entstehen. Die tetraederförmige Struktur entsteht aufgrund der kubischflächenzentrierten (kfz)-Gitterstruktur von Nickel. In Abb. 3.8b ist eine 5-fache Zwillingsversetzung dargestellt,

sichtbar durch eine 5-fache Pseudosymmetrie in der Fouriertransformation und durch den Winkel zwischen den Tetraedern von $70,5^\circ$. Die Kristallisations-ebene ist bevorzugt die (111)-Ebene, so dass die $\langle 110 \rangle$ -Richtung senkrecht zur Stabachse orientiert ist.

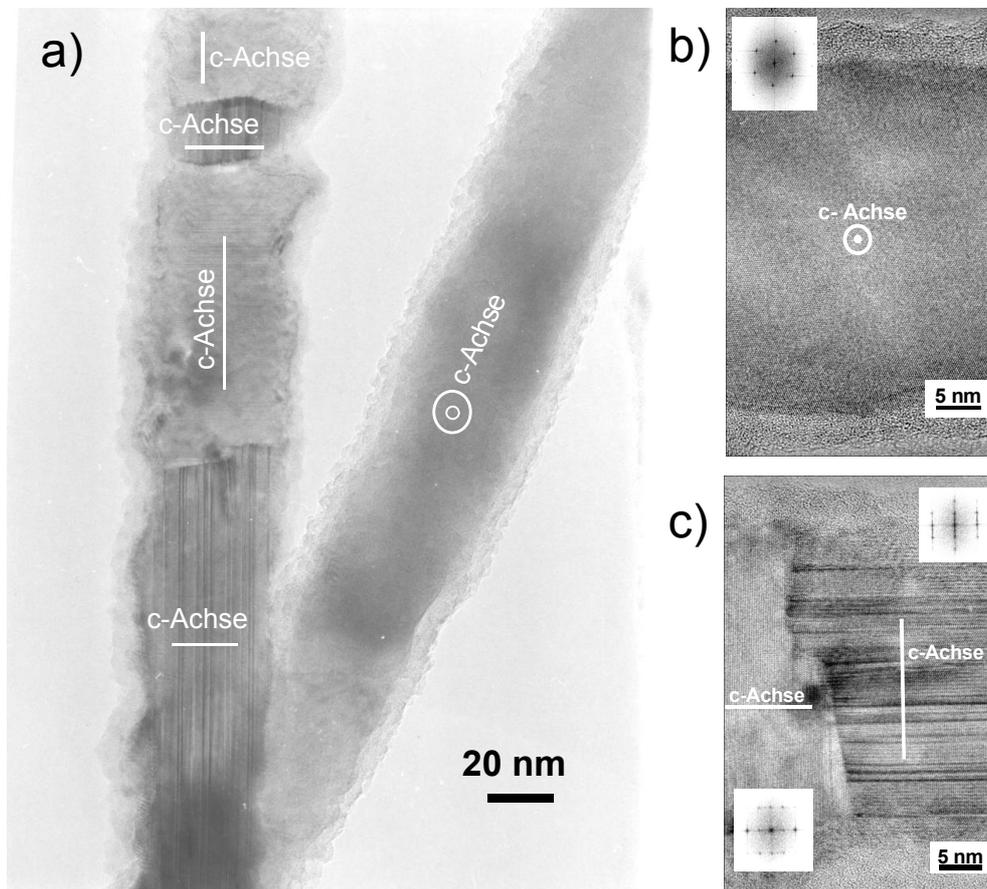


Abb.3.9: TEM-Aufnahmen eines Kobaltnanostabs ($D_p = 40$ nm). **(a)** Kristallitstruktur innerhalb eines Kobaltstabs, Vorzugsrichtung der c-Achse der hexagonalen Kristallite senkrecht zur Stabachse. **(b)** und **(c)** Hochauflösende TEM-Aufnahme der Gitterebenen in einem perfekt geordneten hexagonalen Bereich **(b)** und an einer Versetzung in der c-Achse von senkrecht zu parallel sich bezogen auf die Stabachse dreht **(c)**. Fouriertransformationen eingefügt.

Zwei Kobaltnanostäbe sind in Abb. 3.9a dargestellt, die sich aus 20 bis 100 nm langen und stabdurchmesserbreiten Kristalliten zusammensetzen. Die Gitterstruktur ist ausschließlich hexagonal erkennbar an der Fouriertransformation in Abb. 3.9b und c. Bei den meisten Kristalliten ist die c-Achse des hexagonalen Gitters senkrecht zur Stabachse (Abb. 3.9a-c) und rotiert um die Achse. Neben den hochauflösenden Aufnahmen 3.9b-c kann dies auch an den Zwillinglamellen (Streifen senkrecht zur c-Achse) bestimmt werden (Abb. 3.9a). Wenige Kristallite zeigen eine Ausrichtung der c-Achse parallel zur Stabachse (10-30%). Andere Ausrichtungen des Gitters werden nur vereinzelt beobachtet.

3.6 Diskussion des Abscheidungs Vorgangs

Die entscheidende Fortentwicklung in dieser Arbeit ist die 100%-ige elektrochemische Metallfüllung der Porenstruktur auf einem Barrierenoxid. Die wichtigsten Neuentwicklungen zur homogenen Abscheidung sind:

1. Stromgepulste Abscheidung zur besseren Kontrolle der Abscheiderate.
2. Homogenes Barrierenoxid, damit homogener Potenzialabfall über allen Poren.
3. Hohe Anzahl an Nukleationskeimen pro Pore.
4. Lange Regenerationszeiten zwischen zwei Pulsen zur Stabilisation des pH-Wertes an der Abscheidegrenzfläche.
5. Verwendung eines Elektrolyten mit hoher Leitfähigkeit (Watts-Bad).

Im Folgenden werden diese Punkte im Einzelnen analysiert und die optimalen Parameter anhand von Variationsstudien diskutiert.

Gepulste Abscheidung, homogenes Barrierenoxid und Nukleationskeime

Während der gepulsten Abscheidung sind drei Regime in Abb. 3.5 zu erkennen. Zu Beginn der Abscheidung (Regime I) wird das Metall direkt in die dendritischen Poren abgeschieden, sodass sich in jedem Porenkanal mehrere Abscheidekeime bilden können. Die Porosität und die damit zur Verfügung stehende Abscheidefläche ist am Porenboden aufgrund der sehr hohen Dichte der Dendritenporen ($c \approx 300 - 500 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$) besonders hoch. Das Anfangspotenzial liegt bei ca. 6 V. Dies entspricht dem Potenzialabfall über der Barrierenschicht, die während der strombegrenzten Abdünnung auf $\sim 6 \text{ V}$, d.h. 7 nm reduziert worden ist. Das Potenzial steigt innerhalb der ersten 1000 Pulse um ca. 4 V an. Dafür gibt es mehrere elektrochemische Gründe: (a) Es bildet sich eine Diffusionsgrenzschicht aus, die ein zusätzliches Potenzial für die Abscheidung in den Poren bedeutet (Diffusionsüberpotenzial) (b) Die Abscheideoberfläche wird nach dem dendritischen Zusammenlaufen der Nukleationsporen geringer, damit erhöht sich die lokale Stromdichte. Für die 100 nm-Oxalsäurestrukturen ergibt sich eine Stromdichteerhöhung um einen Faktor 25 bis 40 ($c = 12 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$). Dies führt zur einer Erhöhung des Kristallisationsüberpotenzials. Im einfachsten Fall eines Systems Katode-Elektrolyt, in dem die Oberflächendiffusionsgeschwindigkeit und die thermische Adsorptionskonzentration c_{ad}^0 konstant sind, ist die Wirkung des Pulsstroms auf die Keimbildungsgeschwindigkeit qualitativ folgendermaßen zu verstehen: Eine höhere

Stromdichte führt im Vergleich zur Gleichstromabscheidung zu einer höheren Konzentration an adsorbierten Metallionen c_{ad} auf der Oberfläche und damit zu einer höheren Kristallisationsüberspannung

$$U_{Krist} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ad}^0}{c_{ad}} \quad (3.3)$$

und damit zu höheren Keimbildungsgeschwindigkeiten. Eine höhere Stromdichte begünstigt somit die Bildung neuer Keime gegenüber dem Wachstum vorhandener Kristallite. Das Kristallisationsüberpotenzial für Kobalt ist ca. 1 V geringer als das für Nickel. Dies hängt wahrscheinlich mit der geringeren Kristallisationsüberspannung beim Kobaltwachstum ab. Die Kobaltgitterbenen sind parallel zur Abscheidegrenzfläche, sodass sich epitaktisches Wachstum ergibt (Abb. 3.9). Dagegen sind bei der kfz-Struktur des Nickels die Abscheidegrenzflächen verkippt (Abb. 3.8) und damit ist eine höhere Keimbildungsrate zu erwarten. Dies ist am nanokristallinen Nickelwachstum sichtbar.

Wenn sich der Füllprozess oberhalb der Dendritenstruktur in den geordneten Porenkanälen fortsetzt, bleibt für Kobalt das Abscheidepotenzial konstant, da die vorhandene Abscheidegrenzfläche konstant bleibt. Bei Nickel ist ein deutlicher Anstieg des Abscheidepotenzials mit der Stablänge festzustellen. Ein ähnlicher Anstieg ist auch bei der Abscheidung von Silber festzustellen, welches in derselben kfz-Gitterstruktur kristallisiert [73]. Es ist daher anzunehmen, dass die Gitterstruktur einen entscheidenden Einfluss auf die Potenzialentwicklung in Regime II hat.

Im dritten Abscheideregime nimmt das Abscheidepotenzial leicht ab und schwankt stark (Rauschen). Die Nanostäbe haben die Porenöffnung erreicht, und die Abscheidegrenzfläche nimmt schlagartig zu, sodass geringere Stromdichten an den Grenzflächen fließen und deswegen auch geringe Überpotenziale vorhanden sind. Da das Wachstum an der Oberfläche der Porenstruktur dendritisch anfängt, ist das Rauschen im Abscheidepotenzial wahrscheinlich auf mechanische Instabilitäten der Verästelungen oberhalb der Porenöffnungen zurückzuführen.

Hohe Regenerationszeit des Elektrolyten, niedrige mittlere Stromdichten

Die Verzögerungszeit t_{aus} wurde zwischen 200 ms und 1 s variiert (Abb. 3.10). Während dieses Zeitraums steigt die Konzentration der Metallionen am Porenboden wieder an, und Abfallprodukte des vorangegangenen Abscheidepulses können aus den Poren diffundieren. Wenn t_{aus} zu kurz gewählt wird, entsteht ein höheres Überpotenzial bei der Abscheidung und die Gefahr von verstärkter Wasserstoffbildung. Aus AAS-Auswertungen ergibt sich unter optimalen Bedingung eine Abscheideeffizienz von $90\% \pm 5\%$, d.h. ca. 10% des Stroms trägt mit hoher Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Wasserstoff bei. Das hohe Überpotenzial ist vor allem auf die erhöhte Hydroxidionenkonzentration, die während der Wasserstoffentwicklung entsteht, zurückzuführen und der damit einhergehenden Veränderungen des pH-Wertes. Simulationen der OH^- - Diffusion ergaben, dass nach ca. $t_{aus} = 1$ s die OH^- -Konzentration auf ca. 3% abgeklungen ist. Üblich ist bei der Abscheidung mit einem sinusförmigen Spannungssignal ein Pulsabstand von 20 ms (50 Hz). Während dieser Zeit klingt die OH^- -Konzentration an der Elektrodenfläche nur auf ca. 25 % ab. Dies führt zu erheblichen pH-Wertänderungen während der Abscheidung. Für längere Regenerationszeiten ($t_{aus} > 2$ s) wurde ein teilweises Absplintern von makroskopischen Stücken des porösen Al_2O_3 beobachtet. Die meisten Abscheidepulse vor Eintritt von Regime III werden für Nickel- und Kobaltfüllungen bei einer Verzögerungszeit von $t_{aus} \approx 1$ s erzielt (Abb. 3.10 und 3.11).

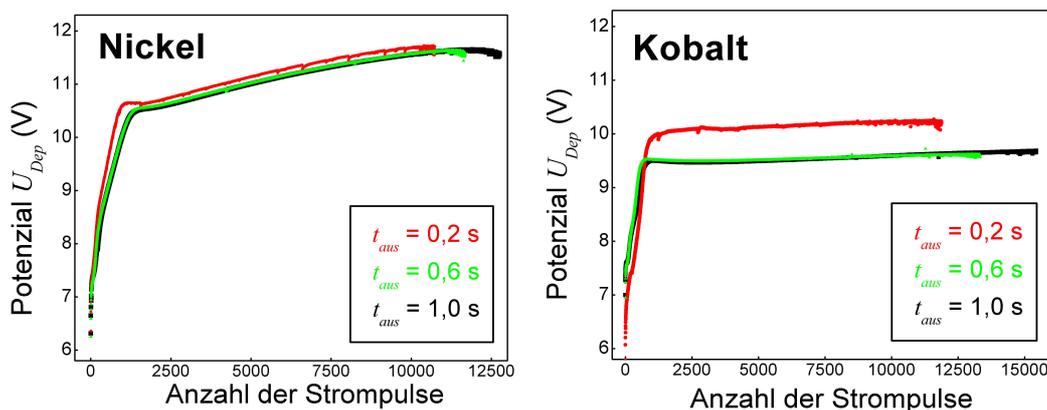


Abb. 3.10: Abhängigkeit des Abscheidepotenzials von der Unterbrechung t_{aus} für (links) Nickel ($D_P = 40$, $I_{Puls} = 25 \text{ mA/cm}^2$) und (rechts) Kobalt ($D_P = 40$, $I_{Puls} = 25 \text{ mA/cm}^2$).

Im Optimum liegen die gemittelten, auf die effektive Elektrodenfläche bezogenen Ströme bei 1 mA/cm^2 . Dies entspricht dem Optimum bei Abscheidung von Dünnschichten, bei dem der Elektrolyt nicht gerührt wird [70]. Bei kürzerem t_{aus}

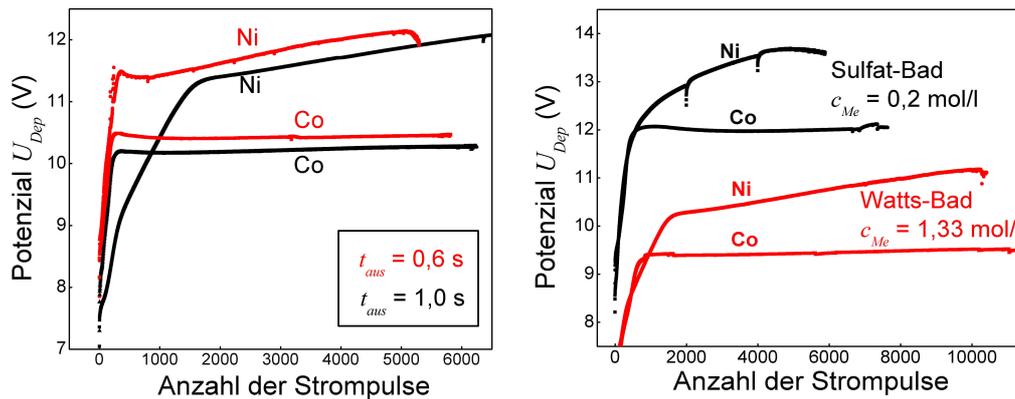


Abb. 3.11: (links) Kobalt- und Nickelabscheidungsverläufe mit $I_{Puls} = 50 \text{ mA/cm}^2$, $D_P = 40 \text{ nm}$ für $t_{aus} = 0,6$ und 1 s . (rechts) Kobalt und Nickelabscheidungsverläufe für Sulfat- und Watts-Bäder ($I_{Puls} = 25 \text{ mA/cm}^2$, $D_P = 40 \text{ nm}$).

(Abb. 3.10) oder höheren Strömen (Abb. 3.11) entstehen höhere Überpotenziale aufgrund des Kristallisationspotenzials, eine stärkere Ionenverarmung während des Abscheidepulses an der Abscheidegrenzfläche und eine Zunahme der Diffusionsschicht vor der Porenstruktur, da pro Zeiteinheit ein höherer Strom fließt. Diese Faktoren führen zu einem inhomogenen Wachstum [70]. Die Ladungsmenge, um die Kapazität des Barrierenoxides zu Beginn eines Abscheidepulses aufzuladen, stellt ein unteres Limit für die Stromdichte dar. Für $C_{Ox} = 1.5 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$ sind bei einem Abscheidepotenzial von 10 V ca. $200 \text{ } \mu\text{C}$ zur Aufladung der Kapazität notwendig, was einer Stromdichte von 2.5 mA/cm^2 bei $t_{Puls} = 8 \text{ ms}$ entspricht. Die Kapazität der elektrochemischen Helmholtzschicht kann im Verhältnis dazu vernachlässigt werden. Damit tragen 10% der geflossenen Ladungen während eines Pulses zur Aufladung der Barrierenkapazität bei.

Eine elektrochemische Möglichkeit, den Abscheidestrom zu erhöhen, ist das Rühren des Elektrolyten. Dadurch wird die Ionenzufuhr erhöht und die Größe der Diffusionsgrenzschicht oberhalb der Porenstruktur reduziert. In der verwendeten Zellgeometrie ist die Rührgeschwindigkeit oberhalb der Probe sehr inhomogen, sodass vor allem der Probenrand bevorzugt mit Ionen versorgt wird. Damit sind dort die Abscheidepotenziale am geringsten und es wird dort bevorzugt abgeschieden. Deshalb erfolgt die Abscheidung ausschließlich unter thermostatischen Bedingungen, damit ein gleichmäßiger Ionentransport über der gesamten Probe stattfindet.

Hohe Konzentration an Metallionen

Der Vergleich mit anderen Abscheidebädern niedrigerer Metallionenkonzentration wie z.B. Sulfatbädern zeigt höhere Überpotenziale ($\Delta U_{Puls} = 3V$) (Abb. 3.11). Die höheren Überpotenziale begründen sich vor allem in einer stärkeren Ionenverarmung während der Abscheidung (Diffusionsüberpotenzial). Kurzes Abschalten der Abscheidung führt zu einem starken Überpotenzial-Rückgang (Abb. 3.11, Nickel). Desweiteren führen niedrigere Metallkonzentrationen zu einem inhomogeneren Füllgrad der Poren, so dass schon nach einer geringeren Anzahl an Pulsen erste Stäbe die Porenöffnung erreichen.

Laplace'sche Instabilität

Neben den elektrochemischen Bedingungen zur homogenen Füllung einer Pore stellt sich die Frage, warum es möglich ist, alle Poren gleichmäßig zu füllen. Inhomogenitäten in der Barrierenoxiddicke führen zu unterschiedlichen Potenzialabfällen in den Poren. Außerdem ist der spezifische Widerstand von Nickel niedriger als der des Elektrolyten. Wächst die Füllung einer Pore schneller als andere, so ist aufgrund des niedrigeren Potenzialabfalls in dieser, eine Stromerhöhung und damit ein schnelleres Wachstum zu erwarten. Obwohl diese Laplace'sche Instabilität existiert, lässt sich ihre Auswirkung auf ein Minimum reduzieren, wenn folgende Maßnahmen getroffen werden [73]:

- Die Barrierschicht wird vor der Abscheidung strombegrenzt abgedünnt und damit auch homogenisiert. Damit verringert sich der absolute Potenzialabfall und die Varianz.
- Das Verhältnis der Leitfähigkeiten des Elektrolyten zum Metall wird durch hohe Ionenkonzentrationen minimiert. Dadurch wird der Ausbruch der Laplace'schen Instabilität zu Längenskalen größer als die Dicke der Membran verschoben [73].

Beide Faktoren sind in dieser Arbeit erarbeitet und eingesetzt worden, um eine möglichst homogene 100%-ige Füllung der Porenstrukturen zu erzielen.

3.7 Abscheidung von Metallverbindungen

Durch die gemeinsame Abscheidung eines ferromagnetischen Elements mit einem anderen ferro- oder paramagnetischen Element können besondere magnetische Materialeigenschaften erzielt werden [74]. Permalloy ($Ni_{80\pm 5} Fe_{20\pm 5}$) zum Beispiel ist ein besonders weichmagnetisches Material mit einer geringen magneto-kristallinen Anisotropie (Kap. 4.4.1), das sich in der Filmebene mit sehr geringen äußeren Magnetfeldern (*Koerzitivfeldstärke eines Dünnschichtes* $H_c \sim 1-10$ Oe) magnetisieren lässt [75-79]. Dagegen sind Co-Pt und Fe-Pt besonders hardmagnetische Materialien, die eine sehr hohe magnetische Anisotropie und Härte (*Koerzitivfeldstärke eines Dünnschichtes* $H_c \sim 2-30$ kOe) besitzen und in jüngster Zeit besonders für die Herstellungen von Nanopartikeln und Dünnschichten genutzt worden sind [80-83].

3.7.1 Abscheidung von Ni-Fe

Zur Abscheidung wird ein Watts-Nickelbad verwendet, dem 8 - 18 g/l $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ zugegeben werden. Abgeschieden wurde in Oxalsäure-Porenstrukturen mit $D_{Int} = 100$ nm und $D_P = 35$ nm mit den folgenden Abscheidungsparametern: $t_{Puls} = 8$ ms, $t_{aus} = 1000$ ms, und $I_{Puls} = 25$ mA/cm². Nach der Abscheidung wurden die gefüllten Porenstrukturen in 20%-igem HCl aufgelöst, und mit Hilfe von AAS wurde die Zusammensetzung des abgeschiedenen Materials bestimmt (Tab. 3.I).

Tab. 3.I: Konzentration des $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ im Watts-Bad, Verhältnis der Ni^{2+} zu Fe^{2+} -Ionen in der Lösung und die Zusammensetzung von Nickel und Eisen in den Stäben.

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$Ni^{2+} : Fe^{2+}$	Nickel in Gew.-%	Eisen in Gew.-%
8 g/l	43	77 %	23 %
12 g/l	29	72 %	28 %
15 g/l	23	68 %	32 %
18 g/l	19	65 %	35 %

Mit dem Elektrolyten, der den geringsten Eisenanteil (0,8 g/l $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) hat, wurde nahezu das Legierungsverhältnis von Permalloy erzielt. Desweiteren ergab eine Zugabe geringer Mengen $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ zum Elektrolyten eine deutliche Steigerung der Eisenkonzentration in den Stäben. Die Zusammensetzung des

Elektrolyten weicht von dem der Stäbe erheblich ab. Obwohl Eisen ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$: $\Delta E_{\text{Fe}} = -0,44 \text{ eV}$) ein negativeres elektrochemisches Abscheidopotenzial als Nickel ($\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$: $\Delta E_{\text{Ni}} = -0,23 \text{ eV}$) aufweist, lässt sich das unedlere Eisen wesentlich leichter aus einem Elektrolyten abscheiden. Diese Anomalie wird hauptsächlich bei der gemischten Abscheidung von Ni und Fe beobachtet [75-79]. In den heutigen Modellen [79] wird angenommen, dass sich die Reduktion der Eisen- und Nickelionen an der Elektrode in zwei Schritten vollzieht. Im ersten Schritt erfolgt eine Elektroneninjektion von Fe^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen in die Elektrode. Die dann einfach geladenen Ionen werden unmittelbar auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert. Beim zweiten Reaktionsschritt wird Ni^+ wesentlich schneller als die Fe^+ -Ionen reduziert, sodass das Verhältnis der adsorbierten Ionen [$c(\text{Fe}^+) : c(\text{Ni}^+)$] auf der Elektrodenoberfläche größer ist als $c(\text{Fe}^{2+}) : c(\text{Ni}^{2+})$ im Elektrolyten. Der hohe Bedeckungsgrad der trägen Fe^+ -Ionen behindert die Abscheidung von Nickel. Ein geringer Eisenanteil im Elektrolyten reicht für die Abscheidung von Permalloy aus. Die magnetischen Eigenschaften der Ni-Fe-Strukturen sind in [84] veröffentlicht, sodass aus Platzgründen auf die Diskussion ihrer magnetischen Eigenschaften in dieser Arbeit verzichtet wird.

3.7.2 Abscheidung von Ni-Pt und Co-Pt

Um Metallverbindungen aus Nickel und Platin bzw. Kobalt und Platin abzuscheiden, wurden einem Nickel- bzw. einem Kobalt-Watts-Bad zwischen 0,3 und 10 g/l PtCl_4 zugegeben. Der Abscheidvorgang erfolgte in 100 nm-Porenstrukturen mit $D_p = 35 \text{ nm}$ unter den folgenden Abscheidparametern: $t_{\text{Puls}} = 8 \text{ ms}$, $t_{\text{aus}} = 1000 \text{ ms}$, und $I_{\text{Puls}} = 25 \text{ mA/cm}^2$. Die chemische Analyse des Füllmaterials in den porösen Oxidstrukturen wurde mittels AAS an den Ni-Pt (Tab. 3.II) und Co-Pt (Tab. 3.III) für unterschiedliche Verhältnisse von $\text{Ni}^{2+} : \text{Pt}^{4+}$ oder $\text{Co}^{2+} : \text{Pt}^{4+}$ im Elektrolyten vorgenommen.

Bei der Abscheidung von Ni-Pt und Co-Pt werden die Pt^{4+} -Ionen im Vergleich zu den Nickel- oder Kobaltionen in überproportionalem Maße abgeschieden. Es gibt zwei Prozesse, die zu einer bevorzugten Abscheidung von Platin führen. Platin ($\Delta E_{\text{Pt}} = +1,20 \text{ eV}$) ist in der elektrochemischen Spannungsreihe wesentlich edler als Kobalt ($\Delta E_{\text{Co}} = -0,28 \text{ eV}$) und Nickel ($\Delta E_{\text{Ni}} = -0,23 \text{ eV}$), was zu einer höheren Abscheiderate von Pt führt. Zweitens werden Platinionen zwischen zwei Abscheidzyklen durch einen Ionenaustausch mit den unedleren Ni^{2+} oder Co^{2+} an der Oberfläche abgeschieden [85].

Tab 3.II: Konzentration des PtCl_4 im Nickel-Watts-Bad, Verhältnis der Ni^{2+} zu den Pt^{4+} -Ionen in der Lösung und Verhältnis von Nickel und Platin in den Stäben.

PtCl_4	$\text{Ni}^{2+} : \text{Pt}^{4+}$	Nickel in Gew.-%	Platin in Gew.-%
0,3 g/l	1495	94 %	6 %
1 g/l	450	92 %	8 %
3 g/l	150	63 %	27 %
10 g/l	45	38 %	62 %

Tab 3.III: Konzentration des PtCl_4 im Kobalt-Watts-Bad, Verhältnis der Co^{2+} zu den Pt^{4+} -Ionen in der Lösung und Verhältnis von Kobalt und Platin in den Stäben.

PtCl_4	$\text{Co}^{2+} : \text{Pt}^{4+}$	Kobalt in Gew.-%	Platin in Gew.-%
0,3 g/l	1245	92 %	8 %
1 g/l	371	62 %	38 %
1,7 g/l	220	39 %	61 %
8 g/l	47	24 %	76 %

Es wurde bei der gemischten Abscheidung ein Platingewichtsanteil von maximal 62 Gew.-% für den Nickel- und 76 Gew.-% für den Kobaltelektrolyten erzielt. Besonders gute magnetischen Eigenschaften wurden für ein Gewichtsverhältnis von 75 Gew.-% Platin beobachtet [80-83]. Dieses Mischungsverhältnis wurde bei der Abscheidung von Co-Pt erreicht. Die in dieser Arbeit hergestellten Co-Pt und Ni-Pt zeigen bei SQUID-Messungen keinen Ferromagnetismus. Dies ist wahrscheinlich auf die geringe kristalline Ordnung der Stäbe zurückzuführen. Die Verbindungen Ni-Pt und Co-Pt sind nur ferromagnetisch, wenn sich die Atome in einer tetragonal-flächenzentrierten Gitteranordnung befinden. Um eine hohe Kristallgüte zu erzielen, ist eine thermische Nachbehandlung der untersuchten Proben bei Temperaturen von 650–800 °C notwendig [80-83]. Im Moment ist dies technisch noch nicht realisierbar, da sich die gefüllte Oxidstruktur auf einem Aluminiumträger befindet, dessen Schmelztemperatur bei 630° C liegt. Um eine thermische Nachbehandlung zu ermöglichen und damit ferromagnetische Eigenschaften nachweisen zu können, wird zur Zeit an einer Verbesserung der Preparationsmethode gearbeitet.

4 Magnetismus in Nanostäben

4.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Grundlagen zur theoretischen Interpretation der experimentellen Untersuchungen an den hergestellten magnetischen Nanostäben erörtert. Im ersten Schritt werden die magnetischen Eigenschaften des einzelnen Nano-Stabmagneten diskutiert. Anschließend werden die Wechselwirkungen innerhalb eines Ensembles aus mesoskopischen Stabmagneten in hexagonaler Anordnung besprochen. Die dargestellten Grundlagen sind fundamental für den Entwurf von nanostrukturierten Stabmagneten-Ensembles, die als Datenspeicher mit einer sehr hohen Speicherdichte dienen können.

Die magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers werden vollständig durch die Wechselwirkungen der Elektronen im Festkörper bestimmt. Je nachdem, ob die Bausteine des Festkörpers permanente magnetische Momente besitzen oder nicht, spricht man von paramagnetischen oder diamagnetischen Festkörpern. Ein Spezialfall des Ersteren sind Festkörper mit magnetischer Ordnung, von denen die Ferromagnetika am bedeutendsten sind.

Für ferromagnetische Materialien ist charakteristisch, dass diese unterhalb der Curie-Temperatur T_C ein spontanes magnetisches Moment aufweisen oder sich leicht durch ein äußeres Magnetfeld magnetisieren lassen [74]. Verantwortlich für den Ferromagnetismus sind die magnetischen Momente der Elektronen in den obersten Energiebändern, die sich in Kristallbereichen (Domänen) parallel ausrichten. Im Allgemeinen richten sich die Spins der Leitungselektronen aus energetischen Gründen antiparallel zueinander aus. Bei paralleler Spinausrichtung haben aufgrund des Pauli-Prinzips ein Teil der Elektronen eine größere kinetische Energie. Der Abstand zwischen den Leitungselektronen erhöht sich effektiv, was zu einem Energiegewinn auf Grund der geringeren Coulomb'schen Wechselwirkung der Elektronen führt. Bei ferromagnetischen Materialien, wie z.B. Fe, Ni, Co, Gd oder Er, ist der Energiegewinn aufgrund der Coulomb'energie größer als der Energieverlust auf Grund der höheren kinetischen Energie, sodass sich die Spins parallel ausrichten und ein gerichtetes magnetisches Moment bilden. Die Fähigkeit eines Nanomagnetstabes, eine magnetische Polarisation über lange Zeiträume beizubehalten, prädestiniert diesen besonders zur Anwendung in Datenspeichern.

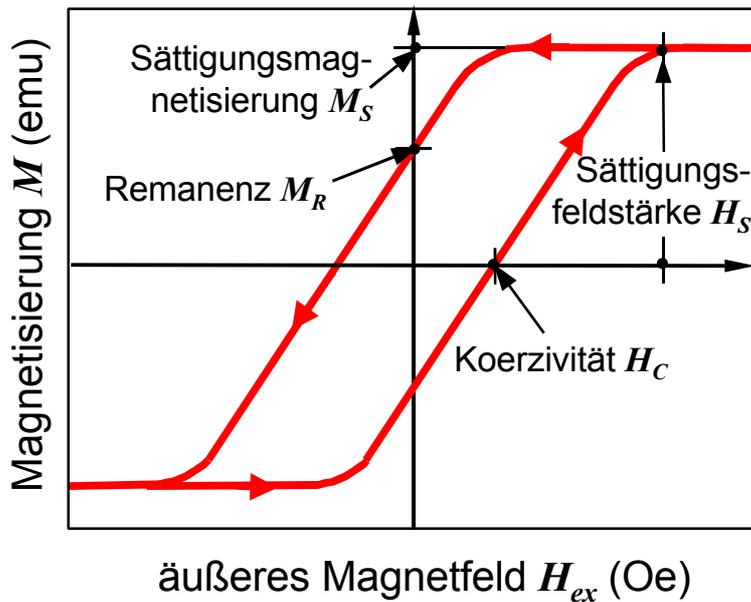


Abb. 4.1: Schematische Darstellung einer Hystereseschleife. Die Magnetisierung parallel zum Magnetfeld ist in Abhängigkeit vom angelegten Feld dargestellt. Die Magnetisierung \vec{M} wird auf die Ordinate und das angelegte äußere Feld H_{ex} auf die Abzisse aufgetragen. Der Schnittpunkt der Magnetisierungskurve an der Ordinate wird als Remanenz M_R des Ferromagneten und der Schnittpunkt an der Abzisse wird als Koerzitivfeld H_C bezeichnet.

Eine magnetische Hysteresekurve ist die Darstellung der Magnetisierung \vec{M} eines Ferromagneten in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeldes H_{ex} . Ferromagnete können teilweise oder vollständig ihre Magnetisierung in Richtung des äußeren Magnetfeldes beibehalten, auch nachdem das Magnetfeld abgeschaltet wurde. Der Betrag von \vec{M} , wenn kein äußeres Feld mehr anliegt, wird als Remanenz M_R bezeichnet (Abb. 4.1). Das maximale magnetische Moment, welches ein magnetisches Objekt erreichen kann, ist die Sättigungsmagnetisierung M_S . M_S ist abhängig von der Temperatur des Ferromagneten. Das Koerzitivfeld (Koerzitivität, Gegenfeld) H_C eines Ferromagneten ist das angelegte Magnetfeld, bei dem das mittlere magnetische Moment, bzw. die Magnetisierung \vec{M} in Feldrichtung verschwindet (Abb. 4.1). Als Sättigungsfeldstärke H_S wird der Betrag des äußeren Magnetfeldes bezeichnet, welches zur vollständigen Magnetisierung (M_S) des Ferromagneten notwendig ist.

4.2 Gesamtenergie eines Ferromagneten

Bei Vernachlässigung von magnetoelastischen Effekten und Beiträgen der Oberflächenanisotropie setzt sich die magnetische Energiedichte eines Ferromagneten im wesentlichen aus vier Energietermen zusammen – der Austauschenergiedichte E_A , der magnetokristallinen Anisotropieenergiedichte E_K , der Streufeldenergiedichte E_D und der magnetostatischen Energiedichte (Zee-manenergie) E_{Zee} :

$$E_{ges} = E_K + E_A + E_{Zee} + E_D \quad (4.1)$$

Magnetische Momente sind bestrebt, sich so auszurichten, dass die magnetische Gesamtenergie eines einzelnen Ferromagneten oder eines Ensembles von Ferromagneten, welches das Volumenintegral der Energiedichte E_{ges} ist, minimal wird.

Der Zustand mit der minimalsten Gesamtenergie bestimmt den magnetischen Zustand, den ein Ferromagnet annimmt, wenn sich die äußeren Feldbedingungen ändern. Der energetische Zustand eines Ferromagneten wird außerdem von seiner Vorgeschichte (Hysterese) bestimmt.

Austauschenergie

Die magnetische Austauschenergiedichte E_A wird minimal, falls sich die magnetischen Momente parallel zueinander ausrichten. Wenn die Dipolmomente sich nicht parallel zueinander anordnen, führt dies zur Erhöhung der Austauschenergie. Sobald im Volumen des Ferromagneten Richtungsänderungen in der Magnetisierung auftreten, wird der Gradient des Einheitsvektors \vec{e}_M , der lokal die Richtung der Magnetisierung bestimmt, ungleich null. Wenn sich die Ausrichtung der magnetischen Momente räumlich ändert, ist die Austauschenergiedichte wie folgt gegeben [74]:

$$E_A = A \nabla^2 \left[\frac{\vec{M}}{|\vec{M}|} \right] = A \nabla^2 \vec{e}_M \quad (4.2)$$

Zeeman-Energie

Die Zeeman-Energiedichte E_{Zee} eines Ferromagneten in einem äußeren Magnetfeld \vec{H}_{ex} wird minimal, wenn sich die Dipolmomente parallel zum äußeren Feld ausrichten. Wenn α der Winkel zwischen \vec{H}_{ex} und \vec{M} ist, dann kann die Zeemann-Energie pro Volumeneinheit wie folgt geschrieben werden:

$$E_{Zee} = -|\vec{H}_{ex}||\vec{M}|\cos \alpha \quad (4.3)$$

Diese Energie ist minimal, wenn $\alpha = 0$ ist.

Streifeldenergie

Einen weiteren Beitrag liefert die Streufeldenergiedichte E_D , die minimal wird, wenn sich die Dipolmomente parallel ($\mathbf{b} = 0$) zu einem existierenden Streufeld \vec{H}_D ausrichten, welches sich aus der Wechselwirkung des magnetischen Moments mit dem Feld aller anderen Momente ergibt. Die Streufeldenergie setzt sich aus dem Streufeld des einzelnen Ferromagneten und bei einem Ensemble zusätzlich durch den Streufeldeinfluss der benachbarten Ferromagneten zusammen. Wenn β der Winkel zwischen \vec{H}_D und \vec{M} ist, wird die Streufeldenergiedichte in ähnlicher Weise beschrieben wie die Zeemann-Energiedichte:

$$E_D = -\frac{1}{2}|\vec{H}_D||\vec{M}|\cos \mathbf{b} \quad (4.4)$$

Magnetokristalline Anisotropieenergie

Ohne äußeres Magnetfeld ist in einem Ferromagneten die Magnetisierung \vec{M} bevorzugt in bestimmte kristallographische Orientierungen ausgerichtet. Diese Vorzugsachse bezeichnet man als leichte Magnetisierungsrichtung. Um den Kristall in eine andere, weniger günstige Kristallorientierung zu magnetisieren, muss eine zusätzliche Energie aufgebracht werden, die sogenannte magnetokristalline Anisotropieenergiedichte E_K . Wenn ϑ der Winkel zwischen der magnetokristallographischen Vorzugsrichtung und \vec{M} ist, dann kann E_K wie folgt geschrieben werden:

$$E_K = K_1 \sin^2 \mathbf{J} + K_2 \sin^4 \mathbf{J} + O(6) \quad (4.5)$$

Die Kristallanisotropie wird im Allgemeinen nach der Symmetrie des Kristalls entwickelt und durch die Anisotropiekonstanten K_1, K_2 usw. ausgedrückt. Polykristalline Ferromagneten weisen nur dann eine magnetokristalline Anisotropie auf, wenn sich die leicht zu magnetisierenden Gitterebenen der einzelnen Kristallite bevorzugt in einer Richtung anordnen.

Die Gesamtenergie eines Ferromagneten hängt ortsabhängig von der Orientierung des Magnetisierungsvektors $\vec{M}(\vec{r})$ ab. Die Berechnung der magnetischen Struktur ist selbst bei Ferromagneten, die eine einfache Geometrie wie z.B. eine Zylinderform aufweisen, nur selten analytisch lösbar. Die Berechnung der Magnetisierung $\vec{M}(\vec{r})$ in Abhängigkeit vom Ort wird mit komplexen numerischen Modellen bewältigt [86;87]. Durch solche Programme ist es möglich, die Gesamtenergie (4.1) als Funktion des Richtungsfeldes der Magnetisierung $\vec{M}(\vec{r})$ numerisch zu minimieren und somit eine Gleichgewichtskonfiguration der Magnetisierung zu berechnen.

4.3 Einfluss der Abmessungen des Ferromagneten auf die Magnetisierungsverteilung

Im Alltag begegnen uns ferromagnetische Materialien, wie z.B. in Schraubenschlüsseln oder Kühlschränkten, deren gesamtes magnetische Moment \vec{M} ohne ein Magnetfeld null ist [88]. Dieses Verhalten deutet auf magnetische Domänen innerhalb des Festkörpers hin. Domänen (Weissche Bezirke) [74;89] sind Gebiete im Festkörper, die lokal bis zur Sättigung M_s in eine Richtung magnetisiert sind. Die resultierende Magnetisierung \vec{M}_{ges} eines Festkörpers ist die vektorielle Summe der Magnetisierung \vec{M}_i über alle Domänen:

$$\vec{M}_{ges} = \frac{1}{V_{ges}} \sum_i \vec{M}_i \cdot V_i, \quad (4.6)$$

wobei V_i das Volumen der Domäne und V_{ges} das Volumen des gesamten Ferromagneten ist.

In Abb. 4.2a wird ein Festkörper dargestellt, welcher in mehrere magnetische Domänen unterteilt ist, und dessen gesamtes Moment \vec{M}_{ges} null ist. Durch die Aufteilung in Domänen wird die magnetostatische Energie des Festkörpers reduziert und dessen Streufeld minimal [90].

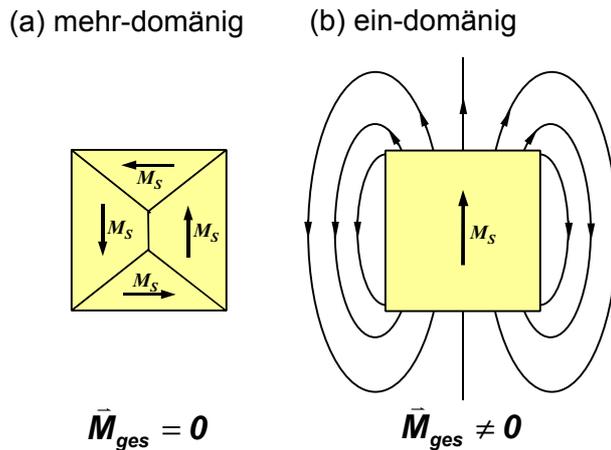


Abb. 4.2: (a) Ferromagnet mit vier geschlossen zusammenhängenden Domänen. Die Vektorsumme der Magnetisierung über alle Domänen ist null. (b) Die ein-domänige Magnetisierung eines Ferromagneten erzeugt eine Erhöhung des inneren Magnetfelds (nicht gezeigt) und des Streufelds.

Wird der Durchmesser D_p eines Nano-Magnetstabes über einen kritischen Wert (D_{cr}) hinaus vergrößert, wird die Bildung von mehreren magnetischen Domänen oder eine stark inhomogene Magnetisierung ($\nabla \vec{M} \neq 0$) energetisch günstiger. Unterhalb des kritischen Eindomänendurchmessers ist der gesamte Nanostab nahezu homogen ($\nabla \vec{M} \approx 0$) in der Stabrichtung magnetisiert und weist 100% Remanenz in der Richtung der Stabachse auf. Mikromagnetische Berechnungen von C.A. Ross et al. [91] für Magnetstäbe mit einem hohen Aspektverhältnisse (Länge/Durchmesser ≈ 3) haben ergeben:

$$D_{cr} \approx 3,5 \cdot \frac{\sqrt{A}}{M_S}. \quad (4.7)$$

Damit hängt D_{cr} ausschließlich von der Sättigungsmagnetisierung des Materials M_S und der Austauschenergiekonstante A ab. Es wurden die kritischen Durchmesser aufgrund der Daten in Tabelle 4.I errechnet. Es ergibt sich für Fe $D_{cr} = 32$ nm, für Co $D_{cr} = 28$ nm und für Ni $D_{cr} = 64$ nm.

Tab. 4.I: Zusammenfassung der wichtigsten physikalischen Daten der ferromagnetischen Elemente Co, Fe und Ni [74].

		<i>Eisen</i>	<i>Kobalt</i>	<i>Nickel</i>
		Fe	Co	Ni
		(krz)	(hcp)	(kfz)
Atommasse	M	55,85 g/mol	58,93 g/mol	58,69 g/mol
Dichte	r	7,87 g/cm ³	8,9 g/cm ³	8,9 g/cm ³
magnetisches Moment	M_S	1710 emu/cm ³	1422 emu/cm ³	484 emu/cm ³
Kristallenergiekonstanten	K_1	$4,6 \times 10^5$ erg/cm ³	45×10^5 erg/cm ³	$-0,5 \times 10^5$ erg/cm ³
	K_2	$1,5 \times 10^5$ erg/cm ³	15×10^5 erg/cm ³	$-0,3 \times 10^5$ erg/cm ³
Austauschenergiekonstante	A	$2,5 \times 10^{-6}$ erg/cm	$1,3 \times 10^{-6}$ erg/cm	$0,86 \times 10^{-6}$ erg/cm
Curie-Temperatur	T_C	1127 °C	769 °C	358 °C

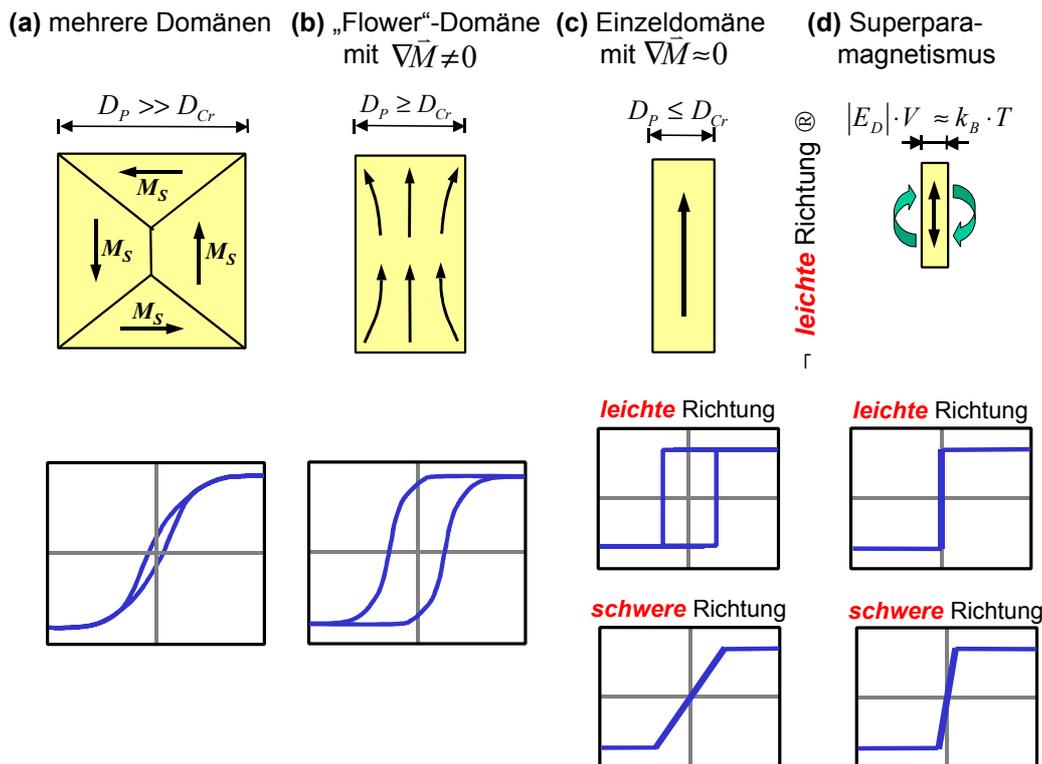


Abb. 4.3: Mögliche magnetische Konfigurationen eines ferromagnetischen Nanostabs in Abhängigkeit des Stabdurchmessers D_p im Vergleich zum kritischen Eindomänen-durchmesser D_{cr} . **(a)** Für einen Ferromagneten mit $D_p \gg D_{cr}$ bilden sich mehrere Domänen aus, um die magnetostatische Energie zu minimieren. **(b)** Für einen Ferromagneten mit $D_p \geq D_{cr}$ besteht nicht die Möglichkeit zur Ausbildung unterschiedlicher Domänen, die Magnetisierung ist inhomogen. **(c)** Für einen Ferromagneten mit $D_p < D_{cr}$ ist die Magnetisierung nahezu homogen. **(d)** Bei sehr kleinen Stäben wird die magnetostatische Energiebarriere $|E_D| \cdot V$ aufgrund seines eigenen Streufelds, bzw. Formanisotropie, geringer als die thermische Energie $k_B T$ des Ferromagneten. Sie sind thermisch instabil (superparamagnetisch).

In Abb. 4.3 sind einige magnetischen Konfigurationen und die entsprechenden Hysteresekurven als Funktion des Stabdurchmessers dargestellt. Magnetische Stäbe, die einen deutlich größeren Durchmesser als D_{cr} haben, spalten sich in mehrere Domänen auf, um ihre magnetostatische Energie zu minimieren (Abb. 4.3a). Die Remanenz eines multidomänen Ferromagneten ist gering. Wenn der Stabdurchmesser sich bis auf D_{cr} verringert, wird die Bildung einer Domänenwand energetisch sehr aufwändig und es bilden sich keine Domänen aus (Abb. 4.3b). Die Magnetisierung ist inhomogen. Diese Magnetisierungsstruktur wird als „Flower“-Struktur bezeichnet [86]. Außerdem können sich bei dieser Größe auch die Dipolmomente in einer Vortex-Struktur anordnen. Wenn der Stabdurchmesser kleiner als D_{cr} ist, richten sich die Dipolmomente nahezu homogen¹ entlang der Stabachse aus (Abb. 4.3c). In diesem Fall entspricht die

¹ Eine homogene Magnetisierung ($\nabla \vec{M} = 0$) ist nur bei einem ellipsoidförmigen Ferromagneten möglich.

Hysterese in Richtung der Stabachse (leichte Achse) einem Rechteck. Wenn die Abmessungen des Ferromagneten so gering werden, dass seine magneto-statische Energie aufgrund des eigenen Streufelds der thermischen Energie entspricht, ist kein stabiler Zustand möglich. Unterhalb dieser so genannten superparamagnetischen Grenze finden spontane Ummagnetisierungen statt (Abb. 4.3d). Im zeitlichen Mittel weisen superparamagnetische Ferromagnete keine Remanenz und kein Koerzitivfeld auf.

Die obige Betrachtung berücksichtigt ausschließlich die Streufeldenergie und die Austauschenergie. Die Berücksichtigung weiterer Energiebeiträge kann zu anderen Domänenstrukturen der Dipolmomente führen. Wenn z.B. das Stabmaterial eine ausgeprägte magnetische Anisotropie parallel zur Stabachse aufweist, kann sich ein eindomäniger Zustand bei D_p deutlich größer als D_{cr} ausbilden. Mikromagnetische Rechnungen [86;87] ermöglichen Vorhersagen über die Domänenstruktur in einem Nano-Ferromagneten und sein Verhalten gegenüber äußeren Einflüssen wie z.B. Magnetfeldern, Druck- oder Temperaturveränderungen zu treffen.

Im weiteren Verlauf des Kapitels wird näher auf die einzelnen Energiebeiträge eingegangen, die einen Einfluss auf den Magnetismus der zu untersuchenden Nano-Stabmagneten haben. Desweiteren werden die Streufeldeinflüsse in einem periodischen Nanostabensemble untersucht.

4.4 Anisotropien in Nano-Stabmagneten

Die Nano-Stabmagneten in dieser Arbeit haben im Idealfall eine uniaxiale Anisotropie entlang der Zylinderachse, die hier als z-Achse bezeichnet wird. Die z-Achse ist die leicht zu magnetisierende Richtung, die x- und y-Achsen senkrecht zur Zylinderachse sind die schwer zu magnetisierenden Richtungen. Der Effekt der uniaxialen Anisotropie ist vergleichbar mit einem Magnetfeld \vec{H}_{an} im Zylinder, welches in z-Richtung auf die Magnetisierung Einfluss nimmt.

$$\vec{H}_{an} \approx \frac{2K_1}{M_S} \vec{e}_z \quad (4.8)$$

K_1 ist die Anisotropiekonstante erster Ordnung des Ferromagneten (4.5). Das Feld \vec{H}_{an} ist ein Maß für die Größe der Anisotropie in Stabrichtung und für das aufzuwendende Drehmoment, um die Magnetisierung \vec{M} aus der z-Richtung in die entgegengesetzte Richtung zu drehen. Die Anisotropie von Nano-Stabmagneten wird vor allem durch die Form und die Kristallstruktur beeinflusst. Die magnetokristalline und die Form-Anisotropie wird im Folgenden erläutert.

4.4.1 Magnetokristalline Anisotropie

Neben dem Streufeld (Formanisotropie und Ensembleeffekte) hat die magnetokristalline Anisotropie einen entscheidenden Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften eines einzelnen Stabes. Die untersuchten Nano-Stabmagnete bestehen aus einer Vielzahl von kleinen Kristalliten, deren Kristallgitter ganz unterschiedlich zur Stabachse angeordnet sind (Kap. 3.5). Die magnetischen Dipolmomente ordnen sich bevorzugt entlang bestimmter Gitterebenen an. Eine wichtige Größe für die magnetokristalline Anisotropie eines Materials ist die Anzahl der magnetischen Vorzugsrichtungen und die Frage, ob zusätzliche Energie aufgewandt werden muss, um die Magnetisierung von einer *leichten* Orientierung in eine *schwer* zu magnetisierende Kristallrichtung zu überführen. Dieses zusätzliche Magnetfeld wird als Kristallfeld H_K [74] bezeichnet, welches am größten in der *schwer* zu magnetisierenden Richtung ist. Die Auswirkung des Anisotropiefeldes für die Magnetisierungskurven von Einkristallen (Co, Fe und Ni) ist in Abb. 4.4 veranschaulicht.

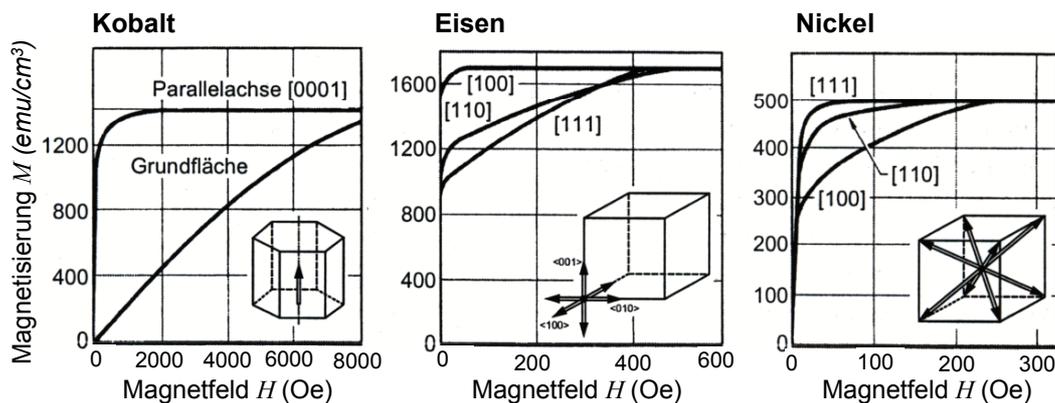


Abb. 4.4: Magnetisierungskurven für Einkristalle aus Kobalt, Eisen und Nickel für verschiedene kristallographische Richtungen [74].

Kobalt hat die höchste magnetokristalline Anisotropie. Aufgrund seiner hexagonalen Kristallsymmetrie lässt sich Kobalt nur entlang der c-Achse bevorzugt magnetisieren. Für eine vollständige Magnetisierung senkrecht zur c-Achse muss ein äußeres Magnetfeld von ca. $H_K = 10.000$ Oe aufgewandt werden. Kobalt ist das einzige Material in dieser Arbeit, welches über eine uniaxiale magnetokristalline Anisotropie verfügt. Eisen hat eine wesentlich geringere Kristallanisotropie. Da die Eisenatome kubisch-raumzentriert im Kristallgitter angeordnet sind, lässt sich Eisen leicht entlang der (100)-Ebene magnetisieren und verfügt über drei Vorzugsrichtungen. Der zusätzliche Energieaufwand, die Magnetisierung vollständig in eine schwere Orientierung zu überführen, entspricht einem Feld von ca. $H_K = 500$ Oe. Eine sehr geringe Anisotropie weist das kubisch-flächenzentrierte Nickel mit seinen vier Vorzugsrichtungen entlang

der (111)-Ebenen auf. Die durch die Kristallanisotropie bedingte Differenz beträgt hier zwischen der leichten und der schweren Achse ca. $H_K = 200$ Oe.

4.4.2 Formanisotropie

Die Formanisotropie eines Ferromagneten wird bestimmt aus der Streufeldenergie für einen isolierten Ferromagneten. Dabei werden alle Beiträge zur Streufeldenergie, die sich aus Wechselwirkung des Ferromagneten mit anderen Ferromagneten eines Ensembles ergeben können, außer Acht gelassen. Die entscheidende Größe für die Formanisotropie ist der Streufeldvektor \vec{H}_D , der die magnetische Vorzugsrichtung eines Ferromagneten bestimmt. Die lokale Streufeldenergiedichte in einem Ferromagneten ist am geringsten (4.4), wenn \vec{M} in die Richtung des vorhandenen Streufelds zeigt. Im Folgenden sollen zwei Modelle vorgestellt werden, mit denen die Streufeldenergie eines magnetischen Zylinders abgeschätzt werden kann.

Modell nach Stoner und Wohlfarth

Das klassische Modell nach Stoner und Wohlfarth geht davon aus, dass ein Zylinder durch ein homogen magnetisiertes, rotationssymmetrisches Ellipsoid angenähert werden kann. Entscheidend für die Formanisotropieenergie eines Stoner-Wohlfarth-Ferromagneten [92] ist sein Aspektverhältnis $a = L/D_p$.

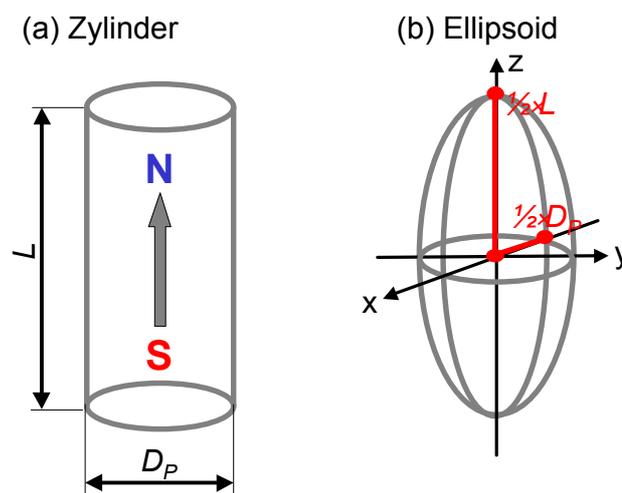


Abb. 4.5: In der Stoner-Wohlfarth-Näherung wird ein homogen magnetisierter Zylinder (a) durch einen gestreckten, rotationssymmetrischen Ellipsoiden (b) angenähert.

Unter der Annahme, dass der Ellipsoid ein hohes Aspektverhältnis ($a \gg 1$) hat, lässt sich der Energieterm E_D für die Formanisotropie (4.4) wie folgt schreiben [92]:

$$E_D = \mathbf{p} M_S^2 \left[1 + \frac{3}{a^2} [1 - \ln(2a)] \right] \sin^2 \mathbf{J}. \quad (4.9)$$

Am energetisch günstigsten ist die Ausrichtung der magnetischen Momente entlang der z-Achse (4.9). In diesem Fall kann die Wirkung des Streufelds vereinfacht als zusätzliches Anisotropiefeld H_D der so genannten Formanisotropie beschrieben werden:

$$H_D = 2\mathbf{p} M_S \left[1 + \frac{3}{a^2} [1 - \ln(2a)] \right]. \quad (4.10)$$

Mithilfe dieser Abschätzung ist es möglich, das maximale Koerzitivfeld zu bestimmen, welches aufgewandt werden muss, um die Magnetisierung aus der Vorzugsrichtung (z-Achse) um 180° zu drehen. Für den Grenzfall eines unendlich langen ferromagnetischen Zylinders bzw. Ellipsoiden geht H_D gegen

$$H_{D,\infty} = 2\mathbf{p} M_S. \quad (4.11)$$

Die in dieser Arbeit untersuchten Stäbe haben ein Aspektverhältnis von $a=20-40$. Daraus ergibt sich eine Abweichung von $H_{D,\infty}$ von knapp 2 %. Im weiteren wird deshalb $H_D = H_{D,\infty}$ angenommen.

Modell nach Jacobs und Bean

Jacobs und Bean [93] schätzen die Formanisotropieenergie eines homogen magnetisierten Zylinders mit einer Kette aus homogen magnetisierten Kugeln ab, die miteinander in Wechselwirkung stehen und deren Dipolmomente in dieselbe Richtung zeigen (Abb. 4.6).

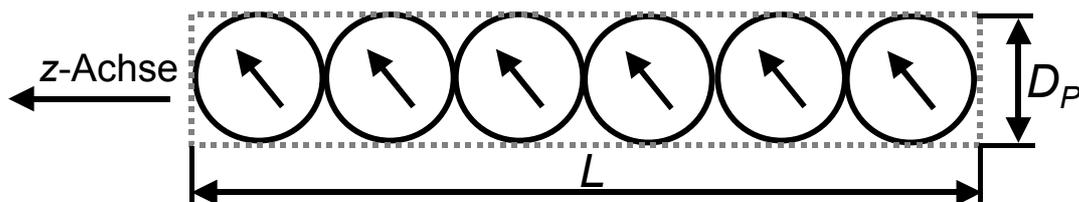


Abb. 4.6: Modell nach Jacobs und Bean: Aufbau eines ferromagnetischen Stabs aus einer Kette von homogen magnetisierten Kugeln, deren magnetische Momente parallel zueinander ausgerichtet sind.

Der Ansatz von Jacob und Bean basiert auf der Tatsache, dass sich elektrochemisch erzeugte Nano-Stabmagneten aus nanometergroßen Kristalliten zusammensetzen [93]. Die in dieser Arbeit erzeugten Nanostäbe weisen eine ähnliche Morphologie auf (Kap.3.5). Der Energieterm E_D ist eine Potenzfunktion, die vom Winkel J zwischen der Stabachse und der Richtung des magnetischen Moments \vec{M} abhängt:

$$E_D = \frac{1}{2} \mathbf{p} M_S^2 \left(\sum_{j=1}^a \frac{a-j}{aj^3} \right) \sin^2 J. \quad (4.12)$$

Hier ist das Aspektverhältnis $a \in N$. Aufgrund der Formanisotropie ergibt sich ein Koerzitivfeld H_D in Richtung der Zylinderachse

$$H_D = \mathbf{p} M_S \left(\sum_{j=1}^a \frac{a-j}{aj^3} \right) \quad (4.13)$$

(andere Energieterme bzw. Feldbeträge bleiben ohne Berücksichtigung). Für den Grenzfall einer unendlich langen Kette magnetischer Kugeln ergibt sich ein maximales Koerzitivfeld $H_{D,\infty} \approx 1,2 \mathbf{p} M_S$, welches deutlich geringer ist als bei dem Modell nach Stoner und Wohlfahrt.

Es sei darauf hingewiesen, dass die beiden vorgestellten analytischen Modelle nur einfache Abschätzungen der Formanisotropieenergie und dem entsprechenden Koerzitivfelds in z-Richtung sind.

4.4.3 Streufelder in einem Ensemble von Ferromagneten

Sobald ein Ferromagnet in Wechselwirkung mit anderen tritt, beeinflusst der einzelne Ferromagnet mit seinem Streufeld die benachbarten Ferromagneten. Umgekehrt addieren sich die Streufelder der Nachbarmagneten zu einem Gesamtstreufeld bezogen auf einen einzelnen Ferromagneten. Abb. 4.7 verdeutlicht die Wechselwirkungen aufgrund der Streufelder zwischen Nano-Stabmagneten.

Durch das Dipolfeld von außen wirkt auf den gelben Stab ein Magnetfeld \vec{H}_D , welches sich entgegen der Magnetisierung \vec{M} der Nachbarstäbe ausrichtet. Für den gelben Stab ist es energetisch günstiger, seine Magnetisierung entlang des auf ihn wirkenden Streufelds \vec{H}_D auszurichten. Der umgekehrte Fall, dass der gelbe Stab die gleiche Magnetisierungsrichtung annimmt wie seine Nachbarn, ist energetisch am ungünstigsten und magnetostatisch instabil. Dieses Verhalten begünstigt in einem Stabensemble mit senkrechter Magnetisierung zur Ebene eine antiferromagnetische Anordnung der Stabmagnetisierungen.

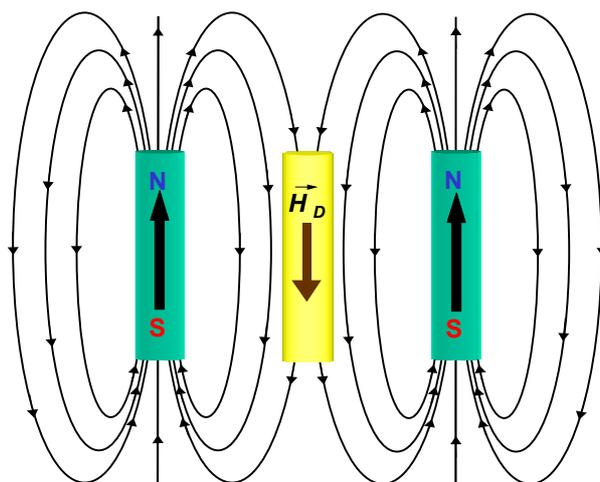


Abb. 4.7. Einfluss der Streufelder zweier magnetisierter Zylinder (grün) auf einen Magnetstab (gelb), dessen magnetischer Zustand nicht definiert ist. Das magnetische Moment der beiden äußeren Ferromagneten weist nach oben. Durch die Streufelder wirkt ein resultierendes Magnetfeld auf den mittleren Stab, welches in die entgegengesetzte Richtung zeigt.

In diesem Fall existiert kein makroskopisches Streufeld. Wird ein äußeres Magnetfeld \vec{H}_{ex} an ein ferromagnetisches Ensemble angelegt, so wirkt auf den einzelnen Ferromagneten ein effektives Magnetfeld \vec{H}_{eff} :

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{ex} - \sum_i \vec{H}_{D,i}, \quad (4.14)$$

wobei $H_{D,i}$ das Streufeld des i-ten Magneten am betrachteten Ort ist. Wird ein aus mehreren Ferromagneten bestehendes Gitter durch ein äußeres Magnetfeld \vec{H}_{ex} vollständig in Magnetfeldrichtung magnetisiert, so entsteht das größtmögliche Streufeld \vec{H}_D aufgrund der parallelen Ausrichtung der magnetischen Momente in den Stäben (Abb. 4.8). Die einzelnen Streufeldanteile addieren sich

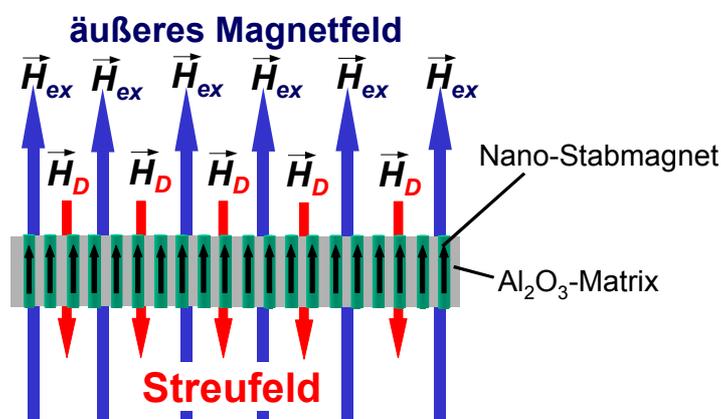


Abb. 4.8. Ein vollständig magnetisiertes Gitter ($\vec{M} \parallel \vec{H}_{eff}$) aus Magnetstäben erzeugt ein Streufeld \vec{H}_D in Gegenrichtung zum äußeren Feld \vec{H}_{ex} , sodass das resultierende Magnetfeld \vec{H}_{eff} in der Probe reduziert wird.

zu einem makroskopischen Gegenfeld \vec{H}_D . Bei vollständiger Magnetisierung ist das resultierende Magnetfeld \vec{H}_{eff} in einem Gitter aus Nano-Stabmagneten geringer als das äußere Magnetfeld \vec{H}_{ex} .

Das Streufeld einer vollständig magnetisierten Struktur wie in Abb. 4.8 lässt sich unter der Annahme abschätzen, dass es sich bei dem Magnetstabensemble um eine dünne magnetische Schicht handelt mit einer mittleren Sättigungsmagnetisierung pro Volumen M_{eff} [74]. M_{eff} berechnet sich bei einer vollständigen Füllung der Poren aus dem Verhältnis des Porenvolumens (bzw. der Porenfläche) zum gesamten Probenvolumen (bzw. zur Probenfläche):

$$M_{eff} = \frac{\mathbf{p}}{\sqrt{12}} \left(\frac{D_P}{D_{Int}} \right)^2 M_S. \quad (4.15)$$

Das Streufeld einer senkrecht magnetisierten Schicht (z-Richtung) kann für das Magnetstabensemble wie folgt abgeschätzt werden:

$$\vec{H}_D = 4\mathbf{p} M_{eff} \vec{e}_z = \frac{2\mathbf{p}^2 D_P^2 M_S}{\sqrt{3} D_{Int}^2} \vec{e}_z. \quad (4.16)$$

Ein Modell zur Berechnung des Entmagnetisierungsfeldes für ein hexagonales Gitter von Magnetstäben basiert auf Samwel et al. [94]. Wenn ein magnetostatisches Feld von einem Dipol A auf den Dipol B wirkt, der sich parallel in einer Entfernung D_{Int} befindet, ist das mittlere Streufeld $\vec{H}_{A \rightarrow B}$ am Ort des Dipols B entlang der Dipolachse [95]:

$$\vec{H}_{A \rightarrow B} = \frac{\mathbf{p} D_P^2 L M_S}{4 (D_{Int}^2 + L^2 / 4)^{3/2}} \vec{e}_z. \quad (4.17)$$

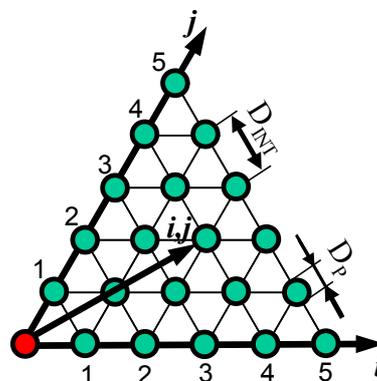


Abb. 4.9: Karte der magnetischen Stäbe für die Berechnung des Streufelds. Nur 1/6 des Gitters ist aufgrund der hexagonalen Symmetrie zur Berechnung notwendig.

Für die hexagonale Geometrie ergibt sich in einem unendlich ausgedehnten Stabgitter für das Streufeld [94]:

$$\vec{H}_{A \rightarrow B} = \frac{3\mathbf{p} M_S D_P^2 L}{2 D_{Int}^3} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{i-1} \left(i^2 - ij + j^2 + \left(L / 2D_{Int} \right)^2 \right)^{\frac{3}{2}} \vec{e}_z . \quad (4.18)$$

Die Indizes i und j sind in Abb. 4.9 erklärt. In dem obigen Ausdruck wird das Streufeld der magnetischen Matrix über einen Winkelabschnitt von 60° summiert und anschließend mit dem Faktor 6 multipliziert, um das gesamte Streufeld zu bestimmen. Die Gleichung (4.18) kann als Funktion der mittleren Sättigungsmagnetisierung geschrieben werden:

$$\vec{H}_D = 4\mathbf{p} M_{eff} \mathbf{g} \vec{e}_z \quad (4.19),$$

wobei g als Korrekturfaktor von Gleichung (4.16) interpretiert werden kann:

$$\mathbf{g} = \frac{3\sqrt{3} L}{4\mathbf{p} D_{INT}} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{i-1} \left(i^2 - ij + j^2 + \left(L / 2D_{INT} \right)^2 \right)^{\frac{3}{2}} . \quad (4.20)$$

4.5 Mechanismen der Ummagnetisierung

Als Umschaltfeld H_{sw} bezeichnet man das Magnetfeld, welches notwendig ist, um die Magnetisierung bei Nano-Stabmagneten entlang der Achse um 180° zu drehen. H_{sw} hängt vor allem von den Streufeldern und den Anisotropiebeiträgen des Ferromagneten ab. In diesem Abschnitt werden zwei analytische Modelle und eine mikromagnetische Simulation zum Ummagnetisierungsprozess in magnetischen Nanostäben vorgestellt.

4.5.1 Homogene Rotation

Bei der homogenen Rotation bleiben die magnetischen Dipolmomente während der Ummagnetisierung parallel zueinander ausgerichtet und rotieren gemeinsam in die neue Orientierung. Der Betrag des gesamten Dipolmoments des Ferromagneten bleibt bei diesem Vorgang erhalten (Abb. 4.10). In diesem von Stoner und Wohlfarth [92] vorgeschlagenen Modell wird bei der Ummagnetisierung die Austauschenergie E_A auf Kosten der Streufeldenergie E_D minimiert. Dies tritt bei mesoskopischen, eindomänigen Ferromagneten mit einer uniaxialen Anisotropie auf.

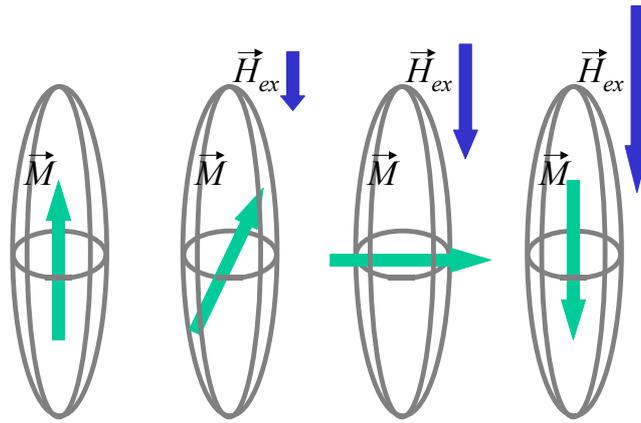


Abb. 4.10: Ein einachsiger Ferromagnet wird durch einen homogenen Rotationsprozess ummagnetisiert [92]. Die atomaren Dipolmomente bleiben parallel zueinander ausgerichtet, was bei einem Gegenfeld H_{ex} zu einer homogenen Magnetisierung M innerhalb des Ferromagneten führt.

Im Modell von Stoner und Wohlfarth [92] wird ein homogen magnetisierter, gestreckter Ellipsoid angenommen, an den ein Gegenfeld H_{ex} angelegt wird. Unter der Voraussetzung, dass die magnetische Anisotropie ausschließlich auf die Form des Ferromagneten zurückzuführen ist, kann die Gesamtenergie des Ferromagneten $E_{ges} = E_D + E_{Zee}$ wie folgt geschrieben werden (Kap. 4.2):

$$E_{ges} = K_S \sin^2 \mathbf{J} - \left| \vec{H}_{ex} \right| M_S \cos(\mathbf{a} - \mathbf{J}), \quad (4.21)$$

wobei K_S die Formanisotropiekonstante ist. Aus der Ableitung von (4.21) ergibt die energetisch günstigste Ausrichtung der Magnetisierung für $\mathbf{J} = 0^\circ$ oder 180°

$$\frac{\partial E_{ges}}{\partial \mathbf{J}} = 2 \cdot K_S \sin \mathbf{J} \cos \mathbf{J} - \left| \vec{H}_{ex} \right| M_S \sin(\mathbf{a} - \mathbf{J}) = 0 \quad (4.22)$$

Angenommen der Ellipsoid ist anfangs in der positiven Richtung entlang der Vorzugsachse magnetisiert ($\vartheta = 0^\circ$), ein äußeres Magnetfeld wird entgegen der Magnetisierung angelegt und langsam verstärkt (siehe Abb. 4.10). Die Ausrichtung der Magnetisierung für $\vartheta = 0^\circ$ wird instabil, und wenn das äußere Magnetfeld das Umschaltfeld des Ferromagneten erreicht ($H_{ex} = H_{sw}$), wird sich die Magnetisierung von $\vartheta = 0^\circ$ in $\vartheta = 180^\circ$ umkehren. Für $H_{ex} = H_{sw}$ verschwindet die erste Ableitung von (4.21), und es ergibt sich für das Umschaltfeld:

$$H_{sw} = \frac{2K_S}{M_S}. \quad (4.23)$$

Ein Ferromagnet, der durch homogene Rotation ummagnetisiert wird, hat eine rechteckige Hysteresekurve, wenn H_{ex} parallel zur Vorzugsrichtung angelegt wird. Wenn H_{ex} senkrecht zur Vorzugsachse ($\vartheta = 90^\circ$) anliegt, ist die Magnet-

isierung eine lineare Funktion des äußeren Felds (Abb. 4.3c). Die vollständige Magnetisierung ($M = M_s$) in der schwer zu magnetisierenden Richtung ist erreicht, wenn das angelegte Feld H_{ex} dem Umschaltfeld H_{sw} (4.23) der Vorzugsrichtung entspricht. Dieser Magnetisierungsvorgang wird im Experiment nur sehr selten nachgewiesen, da dieses Modell nur für einen perfekt elliptischen Ferromagneten gilt [96]. Jeder Kristalldefekt oder jede Rauigkeit der Oberfläche führt zu einer Störung des Ummagnetisierungsvorgangs.

4.5.2 Inhomogene Rotation durch Curling

Bei magnetischen Zylindern mit $D_p \geq D_{cr}$ (Abb. 4.3b) wird häufig angenommen [86,97], dass die Ummagnetisierung durch den Curling-Mode beschrieben werden kann (Abb. 4.11). Beim Curling bilden die magnetischen Momente eine Wirbelstruktur an den Enden der Magnetstäbe. Dieser Ummagnetisierungsmechanismus ist eine analytische Lösung von (4.1) für eine zylindrische Symmetrie, die nur für einen unendlich ausgedehnten Magnetstab gilt. Im Gegensatz zu Stoner/Wohlfarth wird hier die Streufeldenergie E_D (4.4) auf Kosten der Austauschenergie E_A (4.2) minimiert. Sobald E_A nicht minimal ist, entsteht eine inhomogene Rotation. Das Umschaltfeld beim Curling-Mode kann analytisch aus einem Satz von linearen Differenzialgleichungen bestimmt werden [74;88]. Für einen unendlich langen Zylinder erhält man:

$$H_{sw} = \frac{27A}{M_s D_p^2} - \frac{2K_1}{M_s}, \quad (4.24)$$

In Abb. 4.11 ist das mögliche Szenario für die Ummagnetisierung durch den Curling-Mode in einem endlich langen Magnetstab skizziert [98]:

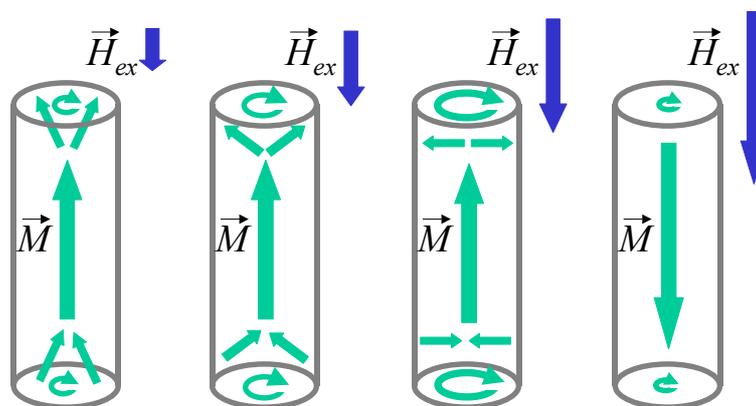


Abb. 4.11: Magnetischer Zylinder, der durch inhomogene Rotation ummagnetisiert wird (Curling). Ohne Gegenfeld ist die Magnetisierung im Zylinder inhomogen (z.B. Flower-Struktur). Mit zunehmendem äußeren Magnetfeld H_{ex} bilden die magnetischen Momente vor allem an den Enden eine Wirbelstruktur, die sich mit zunehmendem Gegenfeld über den Zylinder ausbreitet.

4.5.3. Mikromagnetische Simulationen

In den meisten Fällen kann die Ummagnetisierung eines Ferromagneten nicht mittels homogener Rotation oder Curling beschrieben werden. Der Ummagnetisierungsprozess findet durch ein Wechselspiel aller vier Energiebeiträge von E_{ges} (4.1) statt, die gemeinsam ein energetisches Minimum anstreben. Wenn mehrere Ferromagneten in Wechselwirkungen stehen, herrscht ein inhomogenes effektives Feld innerhalb des Ensembles (4.14), sodass räumliche Schwankungen der Magnetisierung innerhalb eines Ferromagneten noch verstärkt werden.

Die Art des Ummagnetisierungsprozesses sowohl in einem einzelnen Ferromagneten als auch in einem Ensemble kann am besten mit mikromagnetischen Simulationsrechnungen bestimmt werden. Hier wird eine Simulation von Hertel [87] vorgestellt, die den dynamischen Ummagnetisierungsvorgang in einem einzelnen Nickelzylinder mit $D_p = 40$ nm und $L = 1000$ nm demonstriert (Abb. 4.12). Für diese zeitaufgelöste Simulation wurde die Bewegungsgleichung für magnetische Momente (Gilbert-Gleichung) gelöst. In dieser Berechnung wurde die Kristallanisotropie vernachlässigt (Kap. 4.4.1), da $E_K \ll E_D$. Ohne äußeres Feld sind fast alle Dipolmomente nach oben (rot) ausgerichtet. Ein äußeres Feld wird antiparallel zur Magnetisierungsrichtung an den Stab angelegt. Bei Beginn der Ummagnetisierung drehen sich die Dipolmomente an den Enden

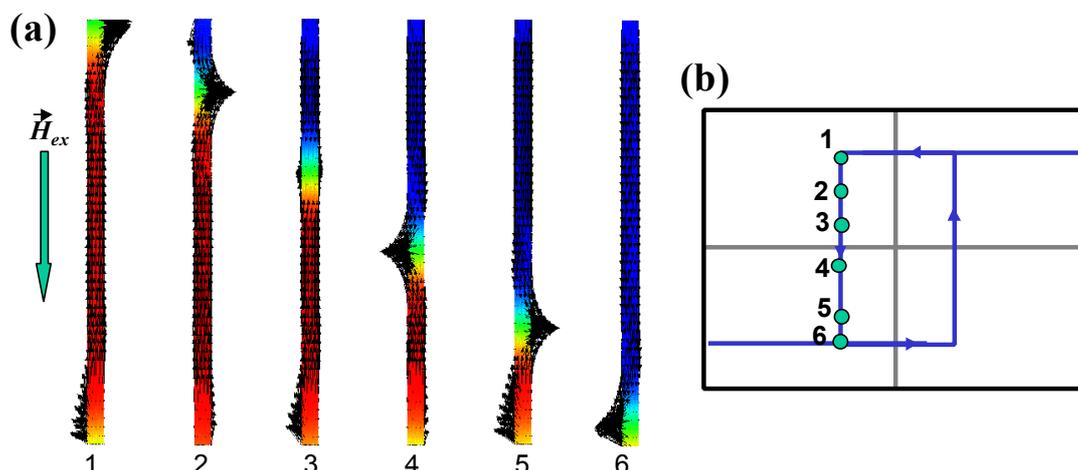


Abb. 4.10: (a) Die Rechnung zeigt die verschiedenen Stadien 1 bis 6 der Ummagnetisierung in einem Nickel-Nanostab mit einem Durchmesser $D_p = 40$ nm und einer Länge $L = 1000$ m. Am oberen Stabende bildet sich eine Domänenwand, die durch Dipolmomente die senkrecht zur Stabachse orientiert sind, gebildet wird und sich nach unten bewegt. Das radiale Moment der Domänenwand rotiert um die Stabachse bei gleichzeitiger Verschiebung der Domänenwand. (b) Die dazu skizzierte Hysterese, wobei eine nennenswerte Ummagnetisierung erst bei $H_{ex} \gg H_{sw}$ stattfindet. In der perfekt quadratischen Hystereschleife sind die Stadien 1–6 der Ummagnetisierung eingezeichnet.

senkrecht zur Feldrichtung bzw. Stabachse (grün) und erzeugen ein magnetisches Moment senkrecht zum Stab. Am oberen Stabende bildet sich eine Domänenwand aus, die sich mit der Zeit nach unten bewegt und zu einer Umorientierung der Dipole führt (blau). Während sich die Domänenwand durch den Zylinder bewegt, rotiert das Dipolmoment (grün) senkrecht um die Stabachse. Die entsprechende Hysteresekurve (Abb. 4.12b) ist näherungsweise rechteckig, und die sechs Stadien der Ummagnetisierung sind auf der Kurve eingezeichnet. Die Ummagnetisierung vollzieht sich, wenn $H_{ex} \approx H_{sw}$ des Nickel-Zylinders entspricht. Während die Fortbewegung der Domänenwand durch den Zylinder nur einen geringen Energieaufwand benötigt, muss zur Bildung der Domänenwand eine relativ hohe Energiebarriere überschritten werden. Das hier an einem Nickel-Nanostabmagneten gezeigte Szenario einer Ummagnetisierung in Stabrichtung unterscheidet sich deutlich von den zwei vorangegangenen analytischen Modellen, da sich zur Ummagnetisierung eine Domänenwand bildet. Das durch eine magnetostatische Simulation von Hertel [87] für diesen Nickelstab berechnete Umschaltfeld $H_{sw} \approx 0,9\mathbf{p} M_S$ liegt deutlich unter dem der homogenen Rotation ($H_{sw} \approx 2\mathbf{p} M_S$) und dem des Curling ($H_{sw} \approx 1,72\mathbf{p} M_S$). Eine weitere Bewertung der verschiedenen Modelle wird bei der Diskussion der experimentellen Daten im nächsten Kapitel vorgenommen.

5 Magnetische Eigenschaften der Stabensembles

Im Folgenden werden die magnetischen Eigenschaften von Nickel und Kobalt Nano-Stabensembles¹ mit SQUID-Magnetometrie und MFM untersucht, anhand der TEM-Aufnahmen aus Kap. 3 analysiert und mit theoretischen Modellen aus Kap. 4 verglichen. Durch Variation des Porendurchmessers und des Materials wird die Kopplung der Nanostäbe im Ensemble untersucht. Im Hinblick auf die Einsetzbarkeit als Datenspeicher wird gezeigt, dass einzelne Nanostäbe mit einem lokalen äußeren Magnetfeld ummagnetisiert werden können. Das Kapitel beginnt mit einer Einführung in die angewandten magnetischen Messmethoden.

5.1 Magnetische Charakterisierungsmethoden

Eine Methode zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften über das gesamte Probenvolumen ist die Messung der Hysterese. Die Hysteresen wurden für verschiedene Nano-Stabensembles mit einem Supraleitender-Quanteninterferenz-Detektor-Magnetometer (SQUID-Magnetometer) gemessen. Um Informationen über die Domänenstruktur und das Umschaltverhalten des einzelnen Magnetstabes zu gewinnen sowie lokal die Dipolwechselwirkungen des Ensembles zu analysieren, wurden die Streufelder an den Spitzen der Nanostäbe mit einem magnetischen Rasterkraftmikroskop (engl. MFM, Magnetic Force Microscope) gemessen.

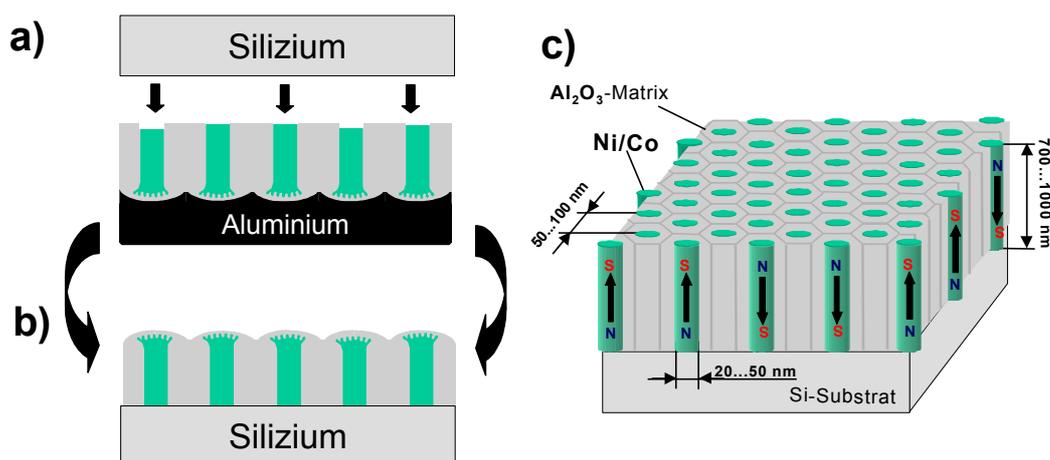


Abb. 5.1: Präparationsschritte für die magnetische Charakterisierung: Auf die gefüllte Probe wird ein Siliziumsubstrat geklebt (a), das Aluminiumsubstrat wird selektiv aufgelöst (b) und die gesamte Probe gewendet. Durch eine fokussierte Ionensputterquelle werden das Barrierenoxid und die Dendritenstruktur entfernt und die Probenoberfläche geglättet (c).

Vor der magnetischen Charakterisierung werden die Proben wie folgt präpariert: Von oben wird auf die gefüllte Oxidstruktur ein Siliziumsubstrat mit einem Epoxidharzklebstoff befestigt (Abb. 5.1a). Danach wird das Aluminium mit einer Lösung aus 20%-iger HCl und 0,2 M $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ selektiv aufgelöst und die Struktur gedreht (Abb. 5.1b). Mittels einer fokussierten Ionensputterquelle werden die oberen 150 – 200 nm der gefüllten Porenstruktur abgetragen und die Enden der Nanostäbe an der Probenoberfläche freigelegt (Abb. 5.1c). Mit diesem Prozess wird eine relativ glatte Probenoberfläche erzielt (± 30 nm auf $10 \mu\text{m}^2$) und die Dendritenstruktur an den Stabenden entfernt. Dies reduziert die magnetischen Streufelder an den einzelnen Metallstäben.

Abbildung 5.2 zeigt exemplarisch die REM-Aufnahme einer für magnetische Untersuchungen präparierten Porenstruktur mit Nickelfüllung. Die ferromagnetischen Nanostäbe (hell) mit $D_P = 40$ nm sind in die poröse Al_2O_3 -Matrix (dunkel) mit $D_{Int} = 100$ nm eingebettet, der Siliziumträger wird nicht gezeigt. Für alle magnetisch charakterisierten Proben in dieser Arbeit wurde eine nahezu 100%-ige Porenfüllung erzielt. In Kap. 3 und in [99] wurde gezeigt, dass sich die Metallfüllungen annähernd über die ganze Porenlänge ausdehnen.

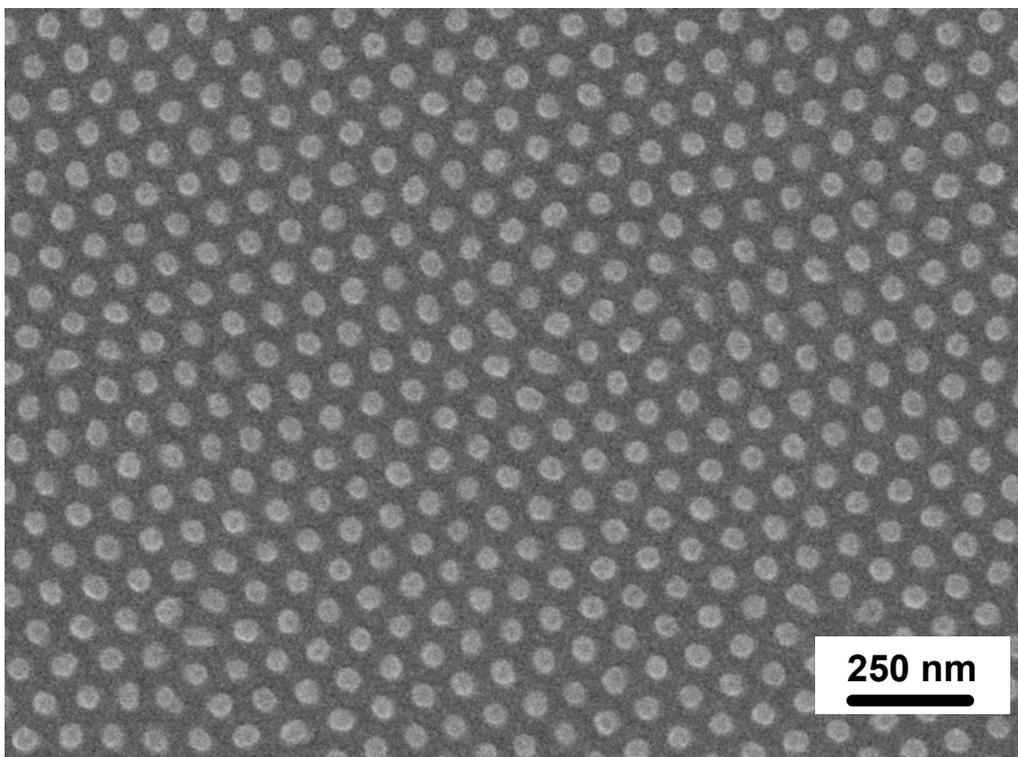


Abb. 5.2: REM-Aufnahme in Draufsicht eines hexagonal geordneten Nickelstab-Ensembles mit $D_{Int} = 100$ nm, $D_P = 40$ nm und $L \approx 700$ nm, das in eine Al_2O_3 -Porenstruktur eingebettet und auf einem Si-Träger (nicht gezeigt) befestigt ist.

¹ Die Permalloystrukturen zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Nickelstrukturen, werden aber aus Platzgründen nicht näher diskutiert [84].

5.1.1 SQUID-Magnetometer

Zur Messung der feldabhängigen Polarisation der Proben bzw. der Hysteresekurven wurde ein SQUID-Magnetometer der Firma Quantum Design (QD-MPMS7) am Lehrstuhl von Prof. Kronmüller am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart [100] benutzt. Das SQUID-Magnetometer ermöglicht die präzise Messung kleinster magnetischer Momente ($\leq 10^{-7}$ emu), sein Herzstück ist der supraleitende Quanteninterferenz-Detektor (SQUID).

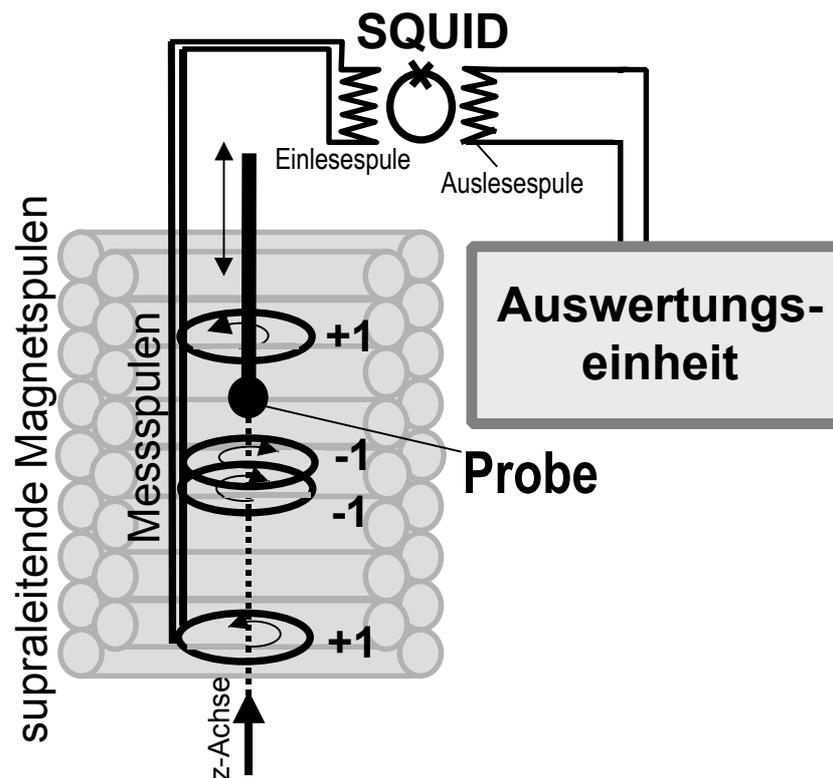


Abb. 5.3.: Darstellung eines SQUID-Magnetometers: Die Magnetspule übt ein Magnetfeld auf die Probe aus, die im Probenraum entlang der z-Achse oszilliert. Das sich räumlich und zeitlich ändernde Streufeld der Probe wird über einer Messspule detektiert und als elektrisches Signal an das SQUID und seine elektronische Auswerteeinheit weitergegeben, um dort das Probenmoment M in Abhängigkeit zum äußeren Magnetfeld H_{ex} zu bestimmen.

Der prinzipielle Aufbau des SQUID-Magnetometers ist in Abb. 5.3 dargestellt: Eine supraleitende Ringspule erzeugt ein Magnetfeldfeld von max. $H_{ex} = 70$ kOe, welches entlang der Symmetrieachse auf die Probe wirkt. Die Probe wird mit niedriger Frequenz durch die zwei supraleitenden Messspulen (Gradiometer 2. Ordnung) und die Magnetspule bewegt. Das oszillierende Streufeld der Probe im Probenraum erzeugt eine induktive Änderung des Spulenstroms im Gradiometer. Auf Grund des Faradayschen Gesetzes ist der Spannungsabfall an der Messspule proportional zur zeitlichen Änderung des Steufelds und zum

magnetischen Moment \vec{M} der Probe. Die Feldänderung im Probenraum wird als elektrisches Signal von den Messspulen über supraleitende Kontakte und die Auslesespule an das eigentliche SQUID weitergegeben. Das Prinzip der empfindlichen Magnetfeldmessung beruht auf dem Josephson-Effekt [101]. Das SQUID besteht aus einem supraleitenden Stromkreis, in dem eine Mikrobrücke einen Josephson-Kontakt bildet und mit dessen Hilfe extrem schwache Magnetfelder ($\leq 10^{-9}$ Oe) über eine komplexe elektronische Auswertungseinheit gemessen werden können. Alle supraleitenden Komponenten der Messapparatur können nur in einem Flüssig-Helium-Kryostaten betrieben werden (nicht gezeigt). Die Temperatur im Probenraum kann von 1,7 K bis 400 K variiert werden. Die supraleitenden Komponenten wie z.B. die Messspulen und die felderzeugende Spule sind thermisch isoliert.

5.1.2 Magnetisches Rasterkraftmikroskop

Das magnetische Rasterkraftmikroskop dient zur ortsaufgelösten Untersuchung magnetischer Streufelder. Es ist ein übliches Rasterkraftmikroskop (engl. AFM), welches mit einer magnetischen Abtastspitze modifiziert wurde (Abb. 5.4) [102;103]. Es wurde ein MFM vom Typ Nano Scope III (Digital Instrument) in

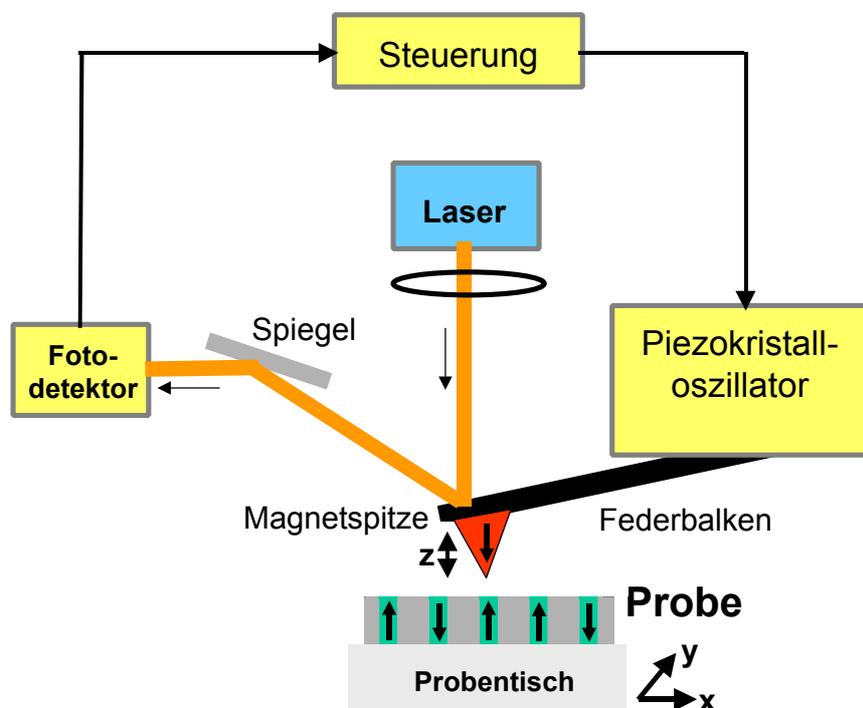


Abb. 5.4: Schematische Darstellung eines magnetischen Rasterkraftmikroskops: Federbalken und Magnetspitze schwingen mit einer Frequenz nahe der Eigenfrequenz. Sobald die Spitze in die Nähe der magnetischen Probe kommt, beeinflussen die Kräfte zwischen Magnetspitze und Probe das dynamische Verhalten des Federbalkens. Die Bewegungen des Federbalkens wird mit dem Fotodetektor abgetastet, indem der auf dem Federbalken reflektierte Laserstrahl in den Detektor abgelenkt wird.

der Experimentellen Abteilung I von Prof. Kirschner am Max-Planck-Institut in Halle benutzt. Außerdem wurde mir von Prof. Weiss am Institut für Angewandte und Experimentelle Physik der Universität Regensburg die Gelegenheit gegeben, Untersuchungen mit einem MFM gleichen Typs durchzuführen, bei dem ein äußeres Magnetfeld von maximal $H_{ex} = \pm 1200$ Oe angelegt werden konnte.

Die Magnetspitze ist an einem freischwingenden Federbalken befestigt, der durch ein piezo-elektrisches Stellelement zum Schwingen angeregt und durch den Abstand zwischen Probe und Magnetspitze variiert wird. Die Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Probenoberfläche werden über die Auslenkung des Laserstrahls, der an der Oberseite des Federbalken reflektiert und über eine Spiegeloptik in einen Zeilenfotodetektor gelenkt wird, gemessen. Aus dem Ausgangssignal des Fotodetektors wird über eine Regelsteuerung der Magnetspitzenabstand gegenüber der Probenoberfläche eingestellt. Die Probe ist auf einem Probentisch montiert, der in der Ebene (x-y-Richtung) bewegt werden kann.

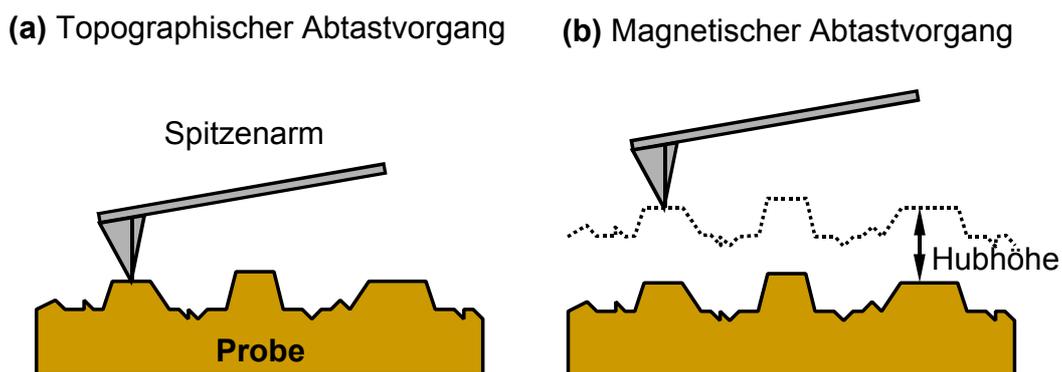


Abb. 5.5: Prinzip des Lift-Modes[®]-Modes: **(a)** Zuerst wird die Topografie einer Zeile aufgenommen. Dann **(b)** wird das Höhenprofil mit einer definierten Hubhöhe noch einmal abgefahren.

Um die Topografie einer Probenoberfläche zu messen, wird der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche so eingestellt, dass ein konstanter Kraftgradient auf die Spitze wirkt (Abb. 5.5a). Das Höhenprofil ergibt sich aus der vertikalen Position des Federbalken an jedem Punkt einer abgetasteten Oberfläche. In diesem Messmodus wird die Spitze in einem Abstand von 10 nm über die Probe bewegt, sodass fast ausschließlich kurzreichweitige van-der-Waals-Kräfte auf die Magnetspitze wirken. Zur störungsfreien Messung der weiterreichenden magnetostatischen Kräfte muss die Magnetspitze den Bereich der van-der-Waals-Wechselwirkungen verlassen, und die Probe wird in einem größeren Abstand abgetastet (Abb. 5.5b). Zuerst wird wie bei einem AFM das Höhenprofil für eine abgetastete Zeile aufgezeichnet. Anschließend kehrt die

Magnetspitze an den Zeilenanfang zurück und fährt das Höhenprofil in einem konstanten Abstand zwischen 15 bis 100 nm ab. Beim zweiten Abtastvorgang werden die magnetischen Eigenschaften der Oberfläche gemessen, und das Messsignal ist nahezu frei von topografischen Informationen (LiftMode[®]).

Ein Problem der magnetischen Rasterkraftmikroskopie ist das Dipolmoment der Messspitze, dessen Streufeld den magnetischen Zustand der Probe beeinflussen kann. Das Streufeld \vec{H}_{Tip} der Spitze in vertikaler Richtung ist gegeben durch

$$\vec{H}_{Tip} = \frac{(2z^2 - r^2)}{(z^2 + r^2)^{5/2}} |\vec{m}_{Tip}| \vec{e}_z, \quad (5.1)$$

wobei \vec{m}_{Tip} das magnetische Dipolmoment der Spitze, r der Abstand in horizontaler und z in vertikaler Richtung zwischen Spitze und Probe ist. Für die meisten MFM-Untersuchungen wurden Magnetspitzen mit einem geringen Spitzendipolmoment (Typ: Nanoprobe[®] MESP-LM; $H_{Tip} \approx 50$ Oe) verwendet, um eine Ummagnetisierung einzelner Nano-Stabmagneten durch die MFM-Spitze zu verhindern. Ein Nachteil dieses Spitzentyps ist der geringe Kontrast der damit aufgenommenen MFM-Bilder, deren magnetische Informationen stark durch das topografische Profil überlagert wird. Wesentlich kontrastreichere Aufnahmen werden mit stark magnetischen Spitzen (Typ: Nanosensors MFMR-16; $H_{Tip} \approx 250$ Oe) gemessen.

5.2 Nickelproben mit 100 nm Gitterabstand

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Nickelproben haben einen mittleren Porenabstand $D_{Int} = 100$ nm und drei verschiedene Porendurchmesser D_P und Längen L : Probe **a** mit $D_P \approx 55$ nm, $L \approx 1000$ nm; Probe **b** mit $D_P \approx 40$ nm, $L \approx 800$ nm und Probe **c** mit $D_P \approx 30$ nm, $L \approx 700$ nm.

5.2.1 Messungen der Magnetisierung mittels SQUID-Magnetometrie

Abbildung 5.6 zeigt die Hysteresen für die Proben **a-c** bei Raumtemperatur. Das äußere Magnetfeld H_{ex} wurde während der Messungen senkrecht (\perp) und parallel (\parallel) zu den Stabachsen angelegt. Die Hysterese von Probe **a** hat eine Koerzitivität in Stabachsenrichtung von $H_C^{\parallel} \approx 600$ Oe und eine Remanenz M_R/M_S von 30% (Abb. 5.6a). Die Hysterese senkrecht zur Stabachse zeigt eine geringe Koerzitivität von $H_C^{\perp} \approx 100$ Oe. Die Hysteresen weisen für beide Magnetfeldrichtungen hohe Sättigungsfeldstärken ($H_S \approx 4000$ Oe) auf. Diese Probe zeigt keine Vorzugsrichtung der Magnetisierung M . Probe **b** hat eine deutlich höhere Koerzitivität $H_C^{\parallel} \approx 1000$ Oe und die Hysterese eine größere magnetische Härte ($\approx 80\%$ Remanenz). Die Probe magnetisiert sich vorzugsweise in der Achsenrichtung der Nano-Stabmagneten ($H_S^{\parallel} \approx 3200$ Oe, $H_S^{\perp} \approx 5500$ Oe und $H_C^{\parallel} \gg H_C^{\perp}$). Die höchste Koerzitivität wurde bei Probe **c** gemessen, die den kleinsten Porendurchmesser $D_P = 30$ nm hat. Unter einem parallel zu den Nano-Stäben angelegten Magnetfeld wurde eine Koerzitivität von $H_C^{\parallel} \approx 1200$ Oe und Remanenz von 98% gemessen. Die Proben **b** und **c** haben vergleichbare magnetische Anisotropien.

5.2.2 Diskussion der magnetischen Eigenschaften

Die effektive magnetische Anisotropie einer geordneten Gitterstruktur aus Nanostabmagneten ist das Ergebnis der Wechselwirkung verschiedener magnetische Energiebeiträge (Kap. 4.2). Da Nickelstäbe mit einem Durchmesser $D_P < 64$ nm ($=D_{cr}$) mit großer Wahrscheinlichkeit Eindomänenteilchen sind, gibt es drei hauptsächliche Energiebeiträge: (1) die magneto-kristalline Anisotropie, (2) das makroskopische Streufeld H_D und (3) die magnetische Form-Anisotropie des einzelnen Nickelstabes. Im Folgenden werden die einzelnen Energiebeiträge diskutiert und die entsprechenden mikromagnetische Modellierungen gezeigt.

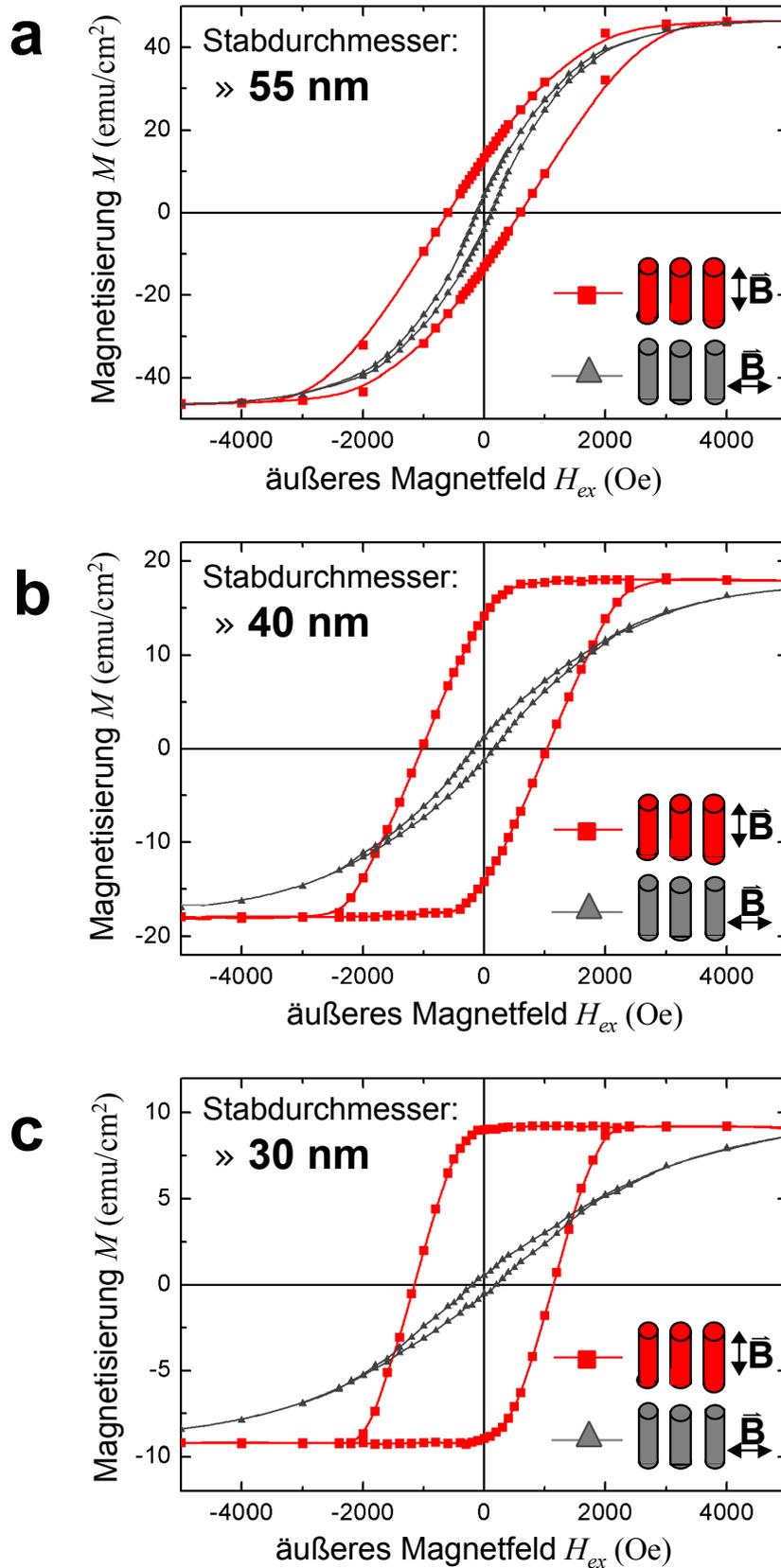


Abb. 5.6: SQUID-Hysteresekurven von geordneten Nickelstrukturen ($D_{int} = 100 \text{ nm}$, $D_p \gg 55 \text{ nm}$ (a), $D_p \gg 40 \text{ nm}$ (b) und $D_p \gg 30 \text{ nm}$ (c)).

Magnetokristalline Anisotropie

TEM-Aufnahmen zeigen eine $\langle 011 \rangle$ -Vorzugsrichtung senkrecht zu den Nickelstäben. Dies ist weder die schwere noch die leichte Magnetisierungsachse (Abb. 3.8). Entlang der Stäbe ist keine Textur bei TEM-Aufnahmen zu sehen, was auf eine magnetokristalline Isotropie schließen lässt. Eine maximale Abschätzung der Kristallanisotropie (4.8) zeigt, dass $H_K = 2K_I/M_S \approx 200$ Oe damit wesentlich geringer als die Formanisotropie des Einzelstabes (Kap. 4.4.2) ist. $M_S \approx 480$ emu/cm³ wurde experimentell in Kombination von SQUID- und AAS-Messungen ermittelt. Der Messfehler beträgt ca. 5%, so dass im weiteren der Literaturwert von 484 emu/cm³ verwendet wird. Bei der weiteren Diskussion der Nickel-Nanostäbe wird H_K vernachlässigt.

Makroskopisches Streufeld

Bei einer Magnetisierung in Stabrichtung ist die Reichweite der Dipol-Dipol-Wechselwirkung wegen des hohen Verhältnisses von Stablänge zum Gitterabstand ($L/D_{Int} \gg 7-10$) nicht nur auf die nächsten Nachbarn begrenzt, sondern erstreckt sich über einige Porenreihen. Numerisch wurde für unterschiedliche Verhältnisse von L/D_{Int} mit Gleichung (4.18) der Streufeldeinfluss der benachbarten Stäbe auf das Streufeld H_D eines einzelnen Stabes berechnet. Die sechs nächsten Nachbarstäbe tragen zum Gesamtstreufeld H_D , welches auf einen einzelnen Stab wirkt, für $L/D_{Int} = 1; 5$ bzw. 10 zu 49%; 12% bzw. 4% bei. Bei einem Magnetgitter mit $D_{Int} \approx 100$ nm und $L \gg 110$ nm, das von Ross et al. [2] am Massachusetts Institute of Technology (MIT) hergestellt wurde, reicht das Streufeld eines Nanomagnetens kaum über die nächsten Nachbarn hinaus.

Das mittlere Streufeld in Stabrichtung kann mit (4.19) abgeschätzt werden. Es ergibt sich für $L/D_{Int} \approx 7-10$ ein Korrekturfaktor $\gamma \approx 0,98-0,99$ (4.20), so dass für die weitere Diskussion $\gamma = 1$ gesetzt wird und (4.16) zur Streufeldberechnung verwendet wird. Mit Zunahme von D_P nimmt das Streufeld innerhalb des Ensembles zu. Für die drei Nickelproben ergibt sich bei vollständiger Magnetisierung ein Streufeld² für $D_P = 30$ nm von $H_D = 550$ Oe, für $D_P = 40$ nm von $H_D = 980$ Oe und für $D_P = 55$ nm von $H_D = 1850$ Oe.

² Es sei darauf hingewiesen, dass das hier berechnete makroskopische Streufeld nur eine grobe Abschätzung ist und lokal stark variieren kann. Vor allem an den Stabenden ist ein höheres inhomogenes Streufeld zu erwarten, da auch radiale Streufeldanteile vorkommen, die sich makroskopisch herausmitteln. Wie in Abschnitt 4.5 gezeigt wurde, beginnt der Ummagnetisierungsvorgang an den Stabenden und setzt sich in Stabrichtung fort. Die genauere Betrachtung der Streufelder erfordert mikromagnetische Rechnungen.

Formanisotropie und Koerzivität in Stabrichtung

Die Reduzierung von D_p von 55 nm auf 30 nm bei konstantem D_{Int} führt zu einer Verbesserung der Koerzivität in Stabrichtung (H_C^{\parallel}) von 600 Oe auf 1200 Oe und einer Steigerung der Remanenz auf nahezu 100%. Die hohe Remanenz $M_S/M_R \geq 80\%$ der Proben **b** und **c** resultiert aus der Tatsache, daß die Koerzivfeldstärke H_C^{\parallel} größer ist als das Streufeld H_D . Obwohl das mittlere Streufeld geringer ist als die Koerzivität der Probe **b**, drehen ungefähr 10% der Nickelstäbe ihre Polarisationsrichtung um, nachdem die gesamte Probe bis zur Sättigung in Porenrichtung magnetisiert, und das externe Magnetfeld wieder abgeschaltet wurde. Es ist anzunehmen, dass aufgrund von lokalen Fehlern in der polydomänen Porenstruktur und von Durchmesserschwankungen einzelner Stäbe das lokale Streufeld H_D die Keimbildungsfeldstärke H_{sw} eines einzelnen Nano-Stabes übertrifft. Die lokalen Schwankungen von H_{sw} werden im Rahmen der MFM-Untersuchungen genauer analysiert.

Tab. 5.I: Abschätzung der Koerzivität in Stabrichtung nach den Modellen von Stoner und Wohlfarth (4.11), Jacobs und Bean (4.13), Ummagnetisierung durch Curling (4.24) und mikromagnetische Berechnungen von Seberino und Bertram [97]. Im Vergleich dazu sind die experimentellen Ergebnissen von H_C^{\parallel} aufgeführt.

	Stabdurchmesser		
	$D_p = 30 \text{ nm}$	$D_p = 40 \text{ nm}$	$D_p = 55 \text{ nm}$
Stoner und Wohlfarth-Teilchen homogene Rotation	3200 Oe	3200 Oe	3200 Oe
1D-Kugeltete nach Jacobs und Bean homogene Rotation	1810 Oe	1795 Oe	1778 Oe
Ummagnetisierung durch Curling	> 3200 Oe	2650 Oe	1310 Oe
Mikromagnetische Berechnungen nach Seberino und Bertram	1630 Oe	1430 Oe	1280 Oe
Gemessene Koerzivitäten	1200 Oe	1000 Oe	600 Oe

Für die vollständige Magnetisierung senkrecht zu den Stäben sind teilweise sehr große Sättigungsfeldstärken H_S^{\perp} von 3500 bis 6000 Oe notwendig, während für die Magnetisierung in Achsenrichtung $H_S^{\parallel} < 2500$ Oe benötigt wird. Dies ist auf die Formanisotropie des einzelnen Ferromagneten zurückzuführen, die wesentlich größer ist als das mittlere Streufeld innerhalb des Nanostab-Ensembles und die magnetokristalline Anisotropie der einzelnen Nanostäbe. Nach Stoner und Wohlfarth beträgt das Streufeld des Einzelstabs aufgrund seiner Form (4.11) $H_{D,\infty} = 3200$ Oe für Nickelstäbe mit einem sehr hohen Aspektverhältnis. Der wesentlich geringere Wert der gemessenen Koerzivität H_C^{\parallel} deutet darauf hin, dass ein energetisch günstigerer Ummagnetisierungsprozess auftritt (Kap. 4.5). Im folgenden wird anhand von verschiedenen analy-

tischen und numerischen Modellen die Koerzitivität des einzelnen Nanostabs abgeschätzt (Tab. 5.I).

Eine mögliche analytische Alternative zum Stoner-Wohlfarth-Modell mit homogener Rotation ist die eindimensionale Kette nach Jacobs und Bean (Kap. 4.4.2). Die Variation von D_P hat auch hier nur einen minimalen Einfluss auf die Koerzitivität. Bei der inhomogenen Rotation durch Curling hängt H_C stark von D_P ab. Allerdings liegt H_C für $D_P = 30\text{nm}$ oberhalb der homogenen Rotation. Desweiteren beträgt der kritische Durchmesser oberhalb dem Curling auftreten kann für Nickel-Nanostäbe 38 nm [74]. Experimentelle Ergebnisse und mikromagnetische Berechnungen von Seberino et al. [86] an Nickel-Nanostäben zeigen, dass die Ummagnetisierung durch Curling erst bei einem Durchmesser $D_P > 80\text{ nm}$ beobachtet wird, sodass Curling für alle drei Proben ausgeschlossen werden kann. Die analytischen Modelle zur Vorhersage der Koerzitivität H_C^{\parallel} können daher nicht angewandt werden, sodass sich nur mikromagnetische Berechnungen für aussagekräftige Prognosen eignen.

Seberino und Bertram [97] haben mikromagnetische Berechnungen zu einzelnen Nickel-Nanostäben durchgeführt. Der Einfluss des Stabdurchmessers auf H_C sowie die absoluten Werte stimmen in der Größenordnung mit den gemessenen Koerzitivitäten überein. Die Diskrepanz zu den experimentellen Ergebnissen resultiert vermutlich aus der Vernachlässigung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Stäben eines Ensembles (Tab. 5.I). Messungen an vergleichbaren Nickel-Einzelstäben [105] zeigen 1500 Oe für $D_P = 35\text{ nm}$, in guter Übereinstimmung mit [97].

Mikromagnetische Modellierungen von Nanostabensembles

An unserem Institut wurden von Hertel mikromagnetische Simulationen [87] für ein Ensemble von Nickel-Nanostäben durchgeführt. Es wurden einzelne Magnetstäbe mit $D_P = 40\text{ nm}$ und $L = 1000\text{ nm}$ in einem hexagonalen Gitter mit $D_{Int} = 100\text{ nm}$ parallel zueinander angeordnet, die geometrischen Abmaße entsprechen somit denen der Probe **b**. Berechnet wurden die Hysteresen parallel zu den Stäben für ein bis 16 Nickelzylinder. Die magnetokristalline Anisotropie wurde in diesem Modell nicht miteinbezogen. Abb. 5.7a zeigt die mikromagnetische Hysterese für einen einzelnen Nickel-Nanostab und ein hexagonales Ensemble aus sieben Stäben. Die Hysterese eines einzelnen Nickel-Nanostabes ist rechteckig mit einer Koerzitivität $H_C^{\parallel} = 1430\text{ Oe}$, was mit den Berechnungen von Seberino und Bertram übereinstimmt (Tab. 5.I). Jeder Nickelstab ist eindomänig und weist zwei stabile magnetische Einstellmöglichkeiten auf, deren Magnetisierung in eine der beiden Richtungen der Stabachse zeigt. Für ein Ensemble aus sieben Nickel-Nanostäben mit $D_{Int} = 100\text{ nm}$ nimmt die Koer-

zitivität der berechneten Hysterese auf $H_C^{\parallel} = 1180$ Oe ab. Beim Durchlaufen der Hysterese von $+H_s$ nach $-H_s$ kommt es zu zwei so genannten Barkhausen-Sprüngen [89]. Vor dem ersten Sprung ist die Magnetisierung in allen Stäben positiv, danach haben fünf der sieben Stäbe ihre Magnetisierungsrichtung geändert. Nach dem zweiten Sprung sind schließlich alle sieben Stäbe unmagnetisiert. Im Bereich von $H_{ex} = -1200$ Oe bis -1350 Oe ist es energetisch günstiger für das Ensemble, dass nur ein Teil der Ferromagneten die Polarisation geändert hat. Für ein Ensemble aus N gekoppelten Ferromagneten ergeben sich 2^N magnetische Konfigurationen. Beobachtet werden in der gesamten Hysterese vier mögliche Zustände [$\uparrow(7x)$, $\uparrow(2x) \downarrow(5x)$, und umgekehrt] für sieben Magnetstäbe. In Experimenten mit N magnetisch gekoppelten Stäben, die geometrische Unordnung aufweisen, wurden bis zu N Sprünge in der Hysterese und damit $N+1$ magnetische Einstellungen beim Durchlauf von $+H_s$ nach $-H_s$ beobachtet [106]. Da in der mikromagnetischen Simulation alle Teilchen identische Abmessungen haben und vollkommen symmetrisch angeordnet sind, wird nur eine geringe Anzahl von magnetischen Konfigurationen erzielt. Bei den drei untersuchten Nickelproben handelt es sich um nahezu unendlich ausgedehnte Ensembles, die Unordnung in D_{Int} , D_P und L aufweisen. Die Abstände zwischen den einzelnen Barkhausen-Sprüngen, in denen ein oder mehrere Ferromagneten ihre magnetische Polarisation umkehren, werden infinitesimal klein und damit in der experimentell gemessenen Hysterese nicht mehr nachweisbar.

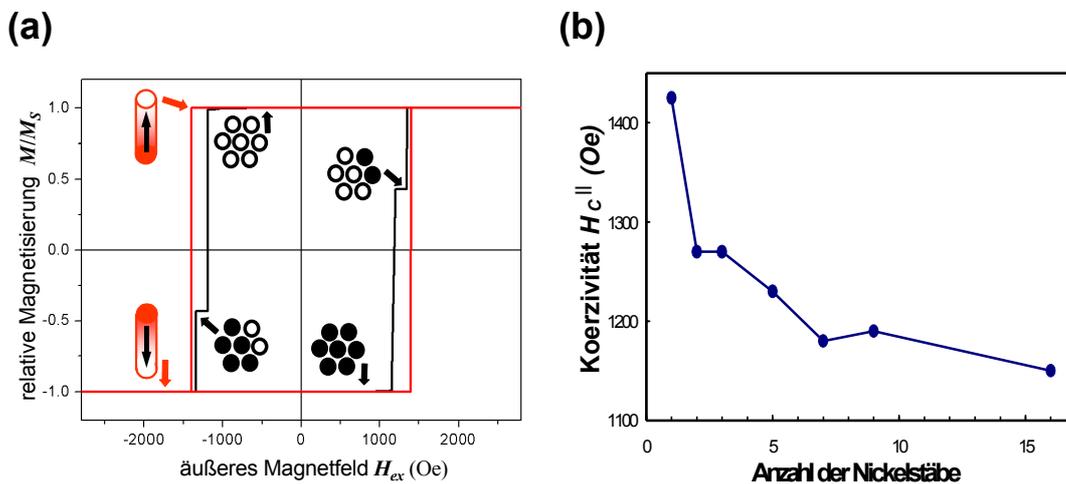


Abb. 5.7: Mikromagnetische Berechnungen von Hertel: **(a)** Hysterese für einen einzelnen Nickelstab und für eine hexagonale Anordnung von sieben Nickelstäben in einem äußeren Feld H_{ex} entlang der Stabachse. **(b)** Berechnete Koerzivitäten H_C^{\parallel} in Abhängigkeit von der Anzahl der wechselwirkenden Nanostäbe.

Bei den mikromagnetischen Berechnungen von Hertel wird mit steigender Anzahl wechselwirkender Nanostäbe eine Abnahme der Koerzivität H_C^{\parallel} ermittelt (Abb. 5.7b). Für ein Ensemble von 16 Nickelstäben mit $D_P = 40$ nm ergab sich

$H_C^{\parallel} = 1150$ Oe. Dieser Wert stimmt gut mit $H_C^{\parallel} = 1000$ Oe der Probe **b** überein, die die gleichen geometrischen Abmessungen aufweist. Die geringe Differenz von 150 Oe kann zwei Ursachen haben. In den Modellrechnungen wird der Einfluss der magneto-kristallinen Anisotropie auf H_C^{\parallel} nicht berücksichtigt, der maximal 200 Oe betragen kann (siehe oben). Eine weitere Ursache kann die begrenzte Anzahl an Magnetstäben ($N=16$) sein, die der Modellierung zu Grunde liegen. Die Streufeld-Wechselwirkung zwischen den anisotropen Ferromagneten erstreckt sich über einige Gitterperioden D_{Int} (4.18), wobei 16 Nanostäbe weniger als zwei konzentrischen Ringen um einen Zentralmagneten entsprechen. Aussagekräftiger wären mikromagnetische Berechnungen für einige hundert Nickelstäbe. Da der Rechenaufwand mit der Anzahl der Stäbe quadratisch zunimmt, sind signifikant größere Ensembles nur auf Supercomputern berechenbar. Zusammengefasst zeigen die mikromagnetischen Berechnungen, dass die Koerzitivität eines Nickel-Nanostabmagneten im Ensemble sehr stark von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beeinflusst wird.

Vergleich mit anderen Arbeiten

Die hier gezeigte Nickelprobe **c** mit einem Stabdurchmesser $D_P = 30$ nm weist die höchste je gemessene Koerzitivität von $H_C^{\parallel} = 1200$ Oe für ein dicht gepacktes Gitter an Nickel-Nanostäben auf, welches in eine Membranmatrix eingebettet ist. Die geringe Größenverteilung des Porendurchmessers ($\Delta D_P / D_P < 10\%$) (Kap.2, [107]) und der hohe Ordnungsgrad der Strukturen haben einen positiven Einfluss auf die gesamtmagnetischen Eigenschaften. In früheren Arbeiten über ungeordnete Nickel-Nanostabstrukturen wurden Koerzitivfeldstärken von $H_C^{\parallel} \approx 1000$ Oe oder teilweise weniger gemessen [21, 108]. Die große Varianz des Porendurchmessers (häufig $\Delta D_P / D_P > 50\%$) [48] und die unregelmäßige Anordnung der Poren führt zu einer Erhöhung der magnetischen Wechselwirkung zwischen den Stäben und einer verminderten Härte (M_R / M_S) der in Stabrichtung gemessenen Hysteresen.

Hysteresen senkrecht zur Stabachse

Die Hysteresekurven der drei untersuchten Nickelproben weisen reversible Magnetisierungskurven bei einem äußeren Feld senkrecht zu den Stabachsen auf (Kap. 5.2.1). Die Sättigungsfeldstärke H_S^{\wedge} ist im Vergleich zur Koerzitivität H_C^{\wedge} sehr groß: $H_S^{\wedge} \gg H_C^{\wedge}$. Dies führt zu einer geringen Remanenz M_R^{\wedge} ($M_R^{\wedge} / M_S \approx 5-9\%$). Sehr hohe magnetische Feldstärken sind notwendig, um die Magnetisierung aus der Vorzugsrichtung um 90° zu drehen und damit senkrecht zu den Stäben auszurichten. Bei dieser Ummagnetisierung entsteht ein Streufeld H_D^{\wedge} , welches entgegen der Magnetisierung wirkt und wesentlich größer als H_D^{\parallel} ist.

Die Summe der Streufelder über alle drei Raumrichtungen beträgt $4\mathbf{p} M_S$, sodass für eine Probe mit uniaxialer Anisotropie folgender Ausdruck schreiben lässt [74;89]:

$$H_D^\perp = 2\mathbf{p} M_S - \frac{1}{2} H_D^\parallel. \quad (5.2)$$

Aus den theoretisch berechneten Werten für H_D^\parallel (16) ergibt sich für $D_P = 30; 40$ bzw. 55 nm entsprechend ein $H_D^\wedge \approx 2925; 2710$ bzw. 2275 Oe. Näherungsweise kann H_D^\wedge aus den gemessenen Hysteresen bestimmt werden. Dafür wird die Steigung der Hysterese bei $H_{ex} = 0$ linear extrapoliert, und das Feld entspricht bei Erreichen der Sättigungsmagnetisierung H_D^\wedge [109;110]. Mit dieser Methode wurde eine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Berechnung erzielt: für $D_P = 30; 40$ bzw. 55 nm ergibt sich entsprechend $H_D^\wedge \approx 2900; 2700$ bzw. 1800 Oe. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch die mikromagnetischen Berechnungen von Hertel [87].

Die Anisotropie der Strukturen kann mittels eines Streufeldvergleichs der beiden Orientierungen beurteilt werden. Für die Probe $D_P = 30; 40$ bzw. 55 nm ergibt sich entsprechend $H_D^\wedge / H_D^\parallel \approx 5,3; 3$ bzw. $1,1$. Dies bestätigt, dass die Proben **b** und **c** eine starke uniaxiale Anisotropie entlang der Stabachse aufweisen ($H_D^\wedge / H_D^\parallel \gg 1$, bzw. $M_S^\wedge > M_S^\parallel$), wohingegen die Probe **a** beinahe ein isotropes Verhalten zeigt ($H_D^\wedge / H_D^\parallel \approx 1$, $M_S^\wedge \approx M_S^\parallel$).

5.2.3 Magnetische Rasterkraftmikroskopie

Mittels magnetischer Rasterkraftmikroskopie wurden die Domänenstrukturen im entmagnetisierten Zustand, die Ummagnetisierung eines Probenabschnitts und die Ummagnetisierung der gesamten Probe untersucht.

Domänenstruktur im entmagnetisierten Zustand

Abbildung 5.8 zeigt die magnetkraftmikroskopische Aufnahme von Probe **b** mit einem Porendurchmesser $D_P = 40$ nm im entmagnetisierten Zustand. Der Kontrast schwarz/weiss zeigt die Richtung der Magnetisierung aus der Ebene. Ein heller Punkt zum Beispiel bedeutet eine aus der Ebene heraus gerichtete Polarisation. Da die Spots gleicher Farbe kaum Kontrastunterschiede aufweisen, unterstreicht dies die Interpretation der Eindomänigkeit der Nanomagneten.

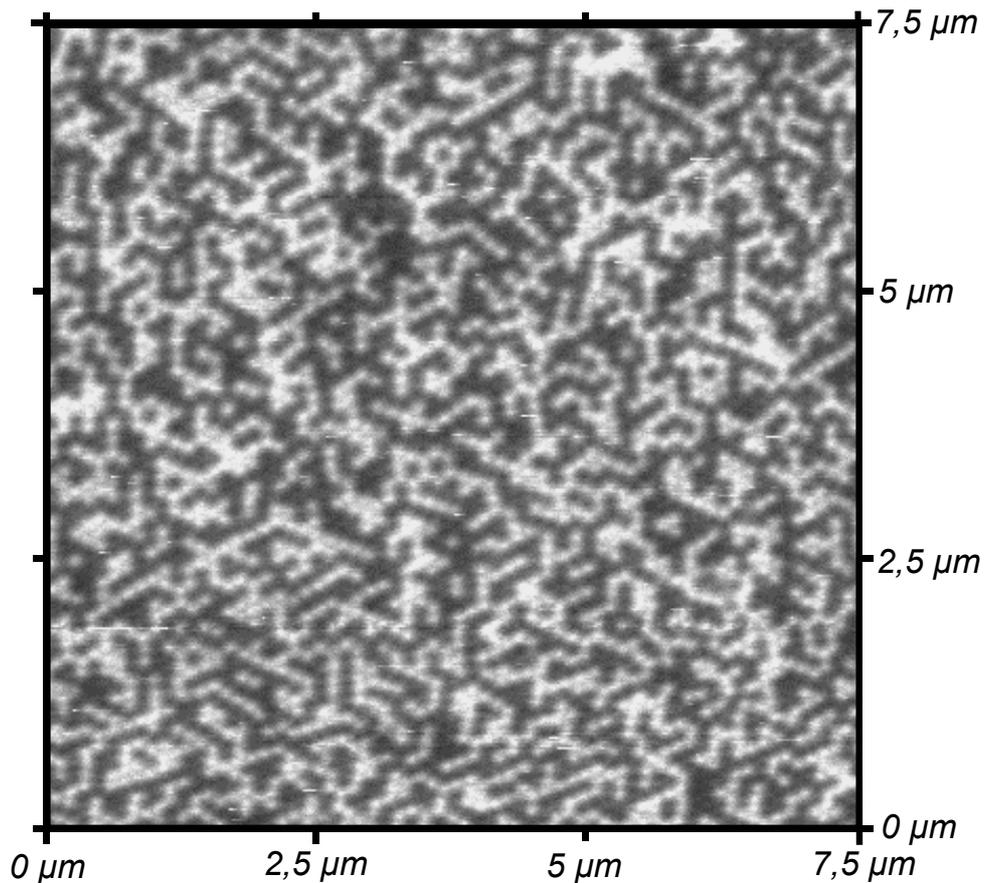


Abb. 5.8: Magnetkraftmikroskopische Aufnahme einer hochgeordneten Nickelstruktur im entmagnetisierten Zustand mit $D_{int} = 100 \text{ nm}$ und $D_p \gg 40 \text{ nm}$. Es wird die abwechselnd nach oben (hell) bzw. nach unten (dunkel) gerichtete Polarisation der Stabspitzen gezeigt.

Im entmagnetisierten Zustand ist die Probe im energetischen Grundzustand, und die Anzahl beider Polarisationen (hell/dunkel) ist gleich groß. Die Stäbe sind bestrebt, sich antiferromagnetisch auszurichten, um das makroskopische Streufeld der Probe zu minimieren. Wenn immer nur die nächsten Nachbarstäbe miteinander wechselwirken, werden bei einer hexagonalen Anordnung im Mittel zwei der sechs nächsten Nachbarstäbe ihre Magnetisierung parallel [$\uparrow\uparrow$] und die anderen vier benachbarten Stäbe ihre Magnetisierung antiparallel [$\uparrow\downarrow$] ausrichten (Abb. 5.9a). Die Wahrscheinlichkeit, dass der benachbarte Ferromagnet die gleiche magnetische Orientierung annimmt beträgt, $d_{NN} = 1/3$. Dagegen richten sich in einem quadratischen Stabensemble alle vier nächsten Nachbarn antiparallel [$\uparrow\downarrow$] (Abb. 5.9b) aus, hier beträgt $d_{NN} = 0$. Die übernächsten Stäbe richten auf den Ausgangspunkt bezogen die Magnetisierung ($d_{NN} = 1$) parallel aus. Auf diese Weise bildet sich in einem quadratischen Ensemble im entmagnetisierten Zustand eine Schachbrettstruktur der Domänen aus. Dies wurde von Ross [2;103] und Grimsditch [110] experimentell nachgewiesen. Bei einer zufälligen Anordnung der Polarisationsrichtung der Ferro-

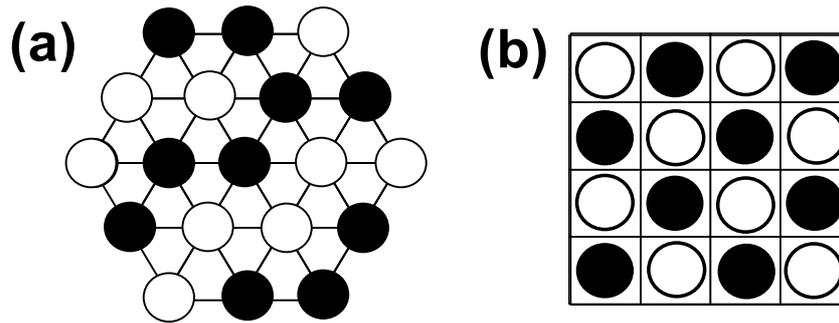


Abb. 5.9: Domänenstruktur im entmagnetisierten Zustand. Aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bildet sich bei (a) hexagonaler Teilchenanordnung ein Labyrinthmuster und bei (b) quadratischer Anordnung ein Schachbrettmuster.

magneten wird $d_{NN} = 0,5$ für die hexagonale und die quadratische Anordnung erwartet. Aus der Domänenstruktur in Abb. 5.8 wurde ein geringer Ordnungsgrad von $d_{NN} = 0,42$ bestimmt, d.h. im Mittel sind 2,5 Nachbarmagnete parallel und 3,5 antiparallel magnetisiert. Dieser Wert liegt zwischen der zufälligen Ordnung ($d_{NN} = 0,5$) und der antiferromagnetischen Ordnung im hexagonalen Gitter ($d_{NN} = 1/3$). Die Abweichung vom antiferromagnetischen Ordnungsgrad kann durch weitreichende Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursacht werden, die über den nächsten Nachbarn hinausgehen [95]. Die Analyse der Hysteresen in Kap. 5.2.1 unterstützt diese Interpretation

Ummagnetisierung eines Probenabschnittes

Für potenzielle Anwendungen der Nickelstrukturen als Speichermedium der Zukunft ist die Frage nach der Ummagnetisierung eines einzelnen Stabes von grundlegender Bedeutung. Da eine Ummagnetisierung eines einzelnen Stabes mit dem MFM schwierig ist, wurde versucht, in einem definierten Probenareal alle Stäbe in eine Richtung zu magnetisieren. Verwendet wurde hierfür ein modifiziertes magnetisches Rasterkraftmikroskop (Kap. 5.1.2), an das ein äußeres Magnetfeld von maximal $H_{ex} = \pm 1200$ Oe senkrecht zur Probenoberfläche angelegt werden kann. Zusätzlich wird eine Magnetspitze mit einem starken Streufeld $H_{Tip} \gg 250$ Oe verwendet, um die Magnetisierung der Stäbe in einem begrenzten Gebiet beeinflussen zu können. Untersucht wurde Probe c ($D_p = 30$ nm) mit der ausgeprägtesten magnetischen Härte ($M_R^{\parallel}/M_S^{\parallel}=1$) und einem mittleren Umschaltfeld pro Stab von $H_C^{\parallel} = 1200$ Oe. Im ersten Durchgang (Abb. 5.10) wurde ein Magnetfeld von $H_{ex} = -1200$ Oe angelegt. Mit der starken Magnetspitze wurde ein Areal von $5 \times 5 \mu m^2$ von oben nach unten abgerastert, und lokal konnte ein äußeres Feld von $H_{ex}' = H_{ex} + H_{Tip} = -1450$ Oe erzeugt werden. Im zweiten Durchgang wurde ein größeres Areal von $10 \times 10 \mu m^2$ (Abb. 5.10) ohne zusätzliches Magnetfeld abgerastert, um die Domänenstruktur aufzuzeichnen.

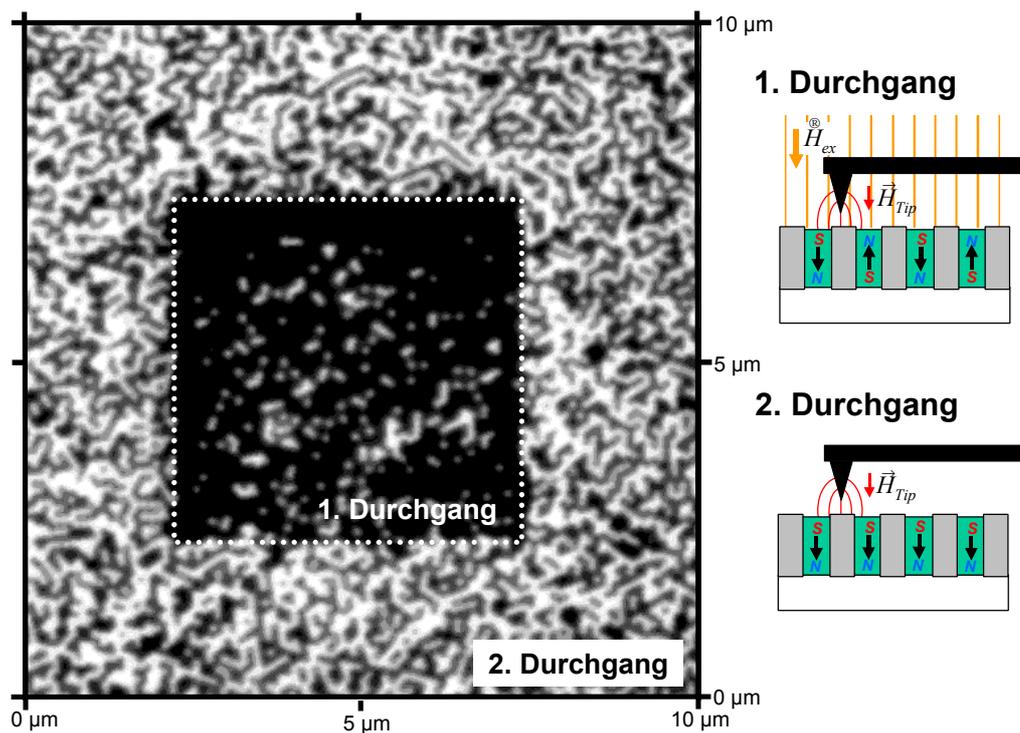


Abb. 5.10: Lokale Ummagnetisierung von Probe **c** mit $D_p = 30$ nm in einem Gebiet von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ mittels eines äußeren Felds und Verwendung einer starken Magnetspitze (1. Durchgang). Aufnahme der Domänenstruktur über einer Fläche von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (2. Durchgang) ohne äußeres Feld.

In Abb. 5.10 ist die Beeinflussung der Polarisation in den Nano-Stabmagneten durch das äußere Magnetfeld und das der magnetischen Spitze im Gebiet des ersten Durchlaufs gut zu erkennen. Fast alle Stäbe haben die gleiche Polarisation ($\sim 93\%$). Um das magnetisierte Gebiet von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ herum ist die Domänenstruktur labyrinthartig, und die periodisch angeordneten Nanostäbe sind unbeeinflusst in der antiparallelen Ausrichtung geblieben. Das ummagnetisierte Areal ist vom restlichen scharf getrennt, so dass der Ummagnetisierungsprozess nur auf das zuvor definierte Gebiet begrenzt blieb. Das angelegte Magnetfeld konnte alleine die Polarisation der Ferromagneten kaum beeinflussen ($H_C \gg H_{ex}$), erst das zusätzliche Dipolfeld der Spitze führte zur lokalen Ummagnetisierung.

Interessanterweise nimmt die Wahrscheinlichkeit eines nicht ummagnetisierten Stabs beim ersten Durchlauf von oben nach unten zu (Abb. 5.10). Die ersten fünf gerasterten horizontaler Porenreihen am oberen Bildrand konnten komplett in eine Richtung polarisiert werden. Je größer der magnetisierte Bereich wird, umso niedriger wird die Wahrscheinlichkeit der Ummagnetisierung. Anzunehmen ist, dass der Streufeldeinfluss von den unmagnetisierten Probenbe-

reichen auf die zu magnetisierenden Stäbe sehr gering ist. Je größer allerdings der magnetisierte Bereich wird, um so größer werden die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Nickelstäben, und die angelegten Magnetfelder ($H_{Tip} + H_{ex}$) reichen nicht mehr für die vollständige Ummagnetisierung in einer abgerasterten Zeile aus. Die Streufeldwechselwirkungen verhindern erst nach mehreren magnetisierten Stabreihen (horizontal) eine weitere vollständige Ummagnetisierung. Wie schon in Kap. 4.4.3 diskutiert, erstreckt sich die Dipol-Dipol-Wechselwirkung über mehrere Porenreihen. Leider stand keine stärkere MFM-Spitze zur Verfügung, welche zur vollständigen Magnetisierung in einem ausgewählten Probenbereich geführt hätte.

Ummagnetisierung der gesamten Probe

Außerdem wurden MFM-Untersuchungen an einer vollständig magnetisierten Probe in Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld vorgenommen, um das Umschaltverhalten der gesamten Probe zu analysieren. Verwendet wurde hier eine besonders schwach magnetische MFM-Spitze, um Beeinflussungen der Magnetisierung in einzelnen Nano-Stabmagneten durch das Streufeld der Spitze zu verhindern ($H_{Tip} \gg 50 \text{ Oe}$).

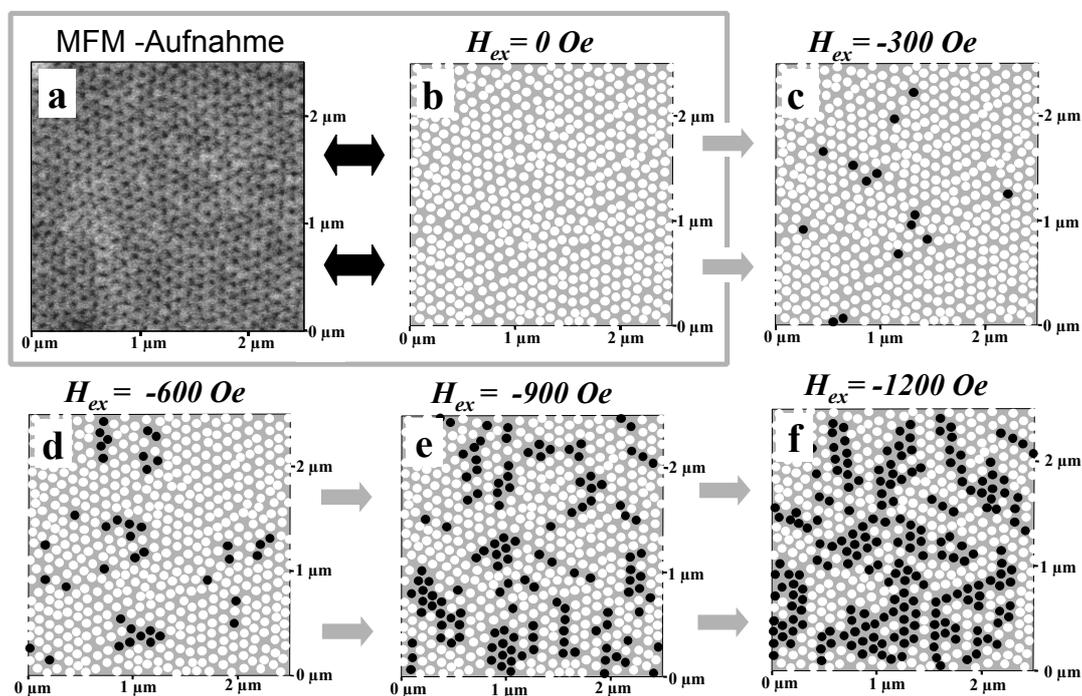


Abb. 5.11: Polarisation der einzelnen Stäbe in Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld. (a) MFM-Aufnahme einer vollständig magnetisierten Probe und deren numerische Auswertung (a) → (b). Numerisch ausgewertete MFM-Bilder aufgenommen für äußere Magnetfelder von $H_{ex} = -300 \text{ Oe}$ (c), -600 Oe (d), -900 Oe (e) und -1200 Oe (f).

Probe **c** ($D_P = 30 \text{ nm}$) wurde vor der MFM-Untersuchung vollständig durch ein äußeres Magnetfeld von knapp 5000 Oe entlang der Stabachsen magnetisiert. Die erste Aufzeichnung der Domänenstruktur wurde ohne äußeres Magnetfeld durchgeführt (Abb. 5.11a) und zur besseren Auswertung numerisch bearbeitet (Abb. 5.11b). Obwohl bei der Aufnahme das äußere Feld $H_{ex} = 0 \text{ Oe}$ war und das Streufeld H_D in der Probe sein Maximum erreicht hatte, verblieb die gesamte Probe im gesättigten Zustand. Für die folgenden MFM-Aufnahmen wurde das Magnetfeld entgegen der Polarisation der magnetisierten Probe in 300 Oe-Schritten erhöht (Abb. 5.11c-f). Wenn das angelegte Magnetfeld H_{ex} zunimmt, nimmt auch das effektive Magnetfeld in der Probe zu: $H_{eff} = H_D + H_{ex}$. Im Fall von Abb. 5.11c beträgt das effektive Feld im Durchschnitt knapp 850 Oe. Auf Grund von Schwankungen des lokalen Streufelds und der individuellen Ummagnetisierungsfeldstärke des einzelnen Magnetstabs kehren einige Stäbe ihre Magnetisierung um (schwarze Punkte), obgleich $H_{eff} < H_C^{\parallel}$ ist. Mit der Zunahme von H_{ex} nimmt die Anzahl der umpolarisierten Ferromagneten zu (Abb. 5.11b-f). Der Anstieg von H_{eff} wird teilweise durch die verminderte Streufeldwechselwirkung infolge der Ummagnetisierung einzelner Stäbe kompensiert. In Abb. 5.11f hat das angelegte Magnetfeld die Koerzitivfeldstärke $H_C^{\parallel} = 1200 \text{ Oe}$ erreicht. Die Anzahl der umpolarisierten (schwarz) zu den nicht umpolarisierten (weiß) Ferromagneten ist ungefähr gleich groß. In diesem Fall wird das durchschnittliche Entmagnetisierungsfeld der Probe annähernd auf ein Minimum reduziert ($H_D \gg 0$) und $H_{ex} \gg H_{eff} \gg H_C^{\parallel}$.

Desweiteren wurden die MFM-Aufnahmen statistisch ausgewertet und mit den Ergebnissen der entsprechenden Hystereseurve ($H_{ex} \parallel \text{Stab}$) verglichen. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den MFM-Auswertungen und den SQUID-Messungen (Abb. 5.13). Die Standardabweichung der Ummagnetisierungsfeldstärke der einzelnen Magnetstäbe wurde anhand der Anzahl der Stäbe, die bei einem effektiven Probenfeld H_{eff} ummagnetisiert werden, ermittelt. Für Probe **c** ($D_P = 30 \text{ nm}$) wurde $\Delta H_C \approx 140 \text{ Oe}$ bestimmt, d.h. $\Delta H_C / H_C \approx 12\%$. Die Abweichung des Porendurchmessers der Al_2O_3 -Matrixstruktur beträgt $\Delta D_P / D_P \approx 6\%$. Diese beiden Abweichungen stimmen gut miteinander überein unter der Annahme, dass das Umschaltfeld eines Magnetstabes $H_{sw} \gg H_C \gg 1/D_P^2$ ist (4.24).

5.2.4 Modellierung der Hysterese für $H_{ex} \parallel \text{Stab}$

Die gemessenen Hystereskurven der drei Nickelproben (Abb. 5.6) wurden mit einer Monte-Carlo-Simulation qualitativ modelliert. Das verwendete Programm ist von Bauer [111] für kleine Ensembles (ein bis sechs Stäbe) entwickelt worden. Schweinboeck [95] erweiterte es für umfangreichere hexagonale Anordnungen von Nano-Stabmagneten (≈ 400). Vergleichbare Modelle sind auch von Hwang et al. [112] und Pardavi-Horvath [113] entwickelt worden. In dieser Simulation ist jeder Nano-Stabmagnet ein eindomäniges Teilchen (i), welches eine rechteckige Hysterese mit einem variablen Umschaltfeld $H_{sw}(i)$ in der Richtung der Stabachse aufweist (Kap. 4.5). Der Mittelwert von $H_{sw}(i)$ aller Teilchen entspricht der experimentell gemessenen Koerzivität H_C des gesamten Teilchenensembles. Die Variation von $H_{sw}(i)$ wird durch eine Normalverteilung vorgegeben, wobei die Breite der Verteilung durch die Standardabweichung \mathbf{DH}_{sw} definiert ist. Ausgangsparameter für die Simulation von einem Ensemble mit 400 Ferromagneten sind die Magnetisierung jedes Stabs ($M(i) = \pm M_S$), das äußere Feld H_{ex} und das Verhältnis L / D_{Int} sowie D_P . Das effektive Feld am Magneten i wird durch die Berechnung des gesamten Streufelds (4.17), welches sich aus der Polarisierung der benachbarten Ferromagneten ergibt, bestimmt: $H_{eff}(i) = H_{ex} - H_D(i)$. Wenn am Ort i $|H_{eff}(i)| > |H_{sw}(i)|$ ist, wird der Stab ummagnetisiert. Anschließend wird das effektive Feld $H_{eff}(i)$ für jedes Magnetteilchen neu berechnet. Dann wird der nächste Magnet ermittelt, der die

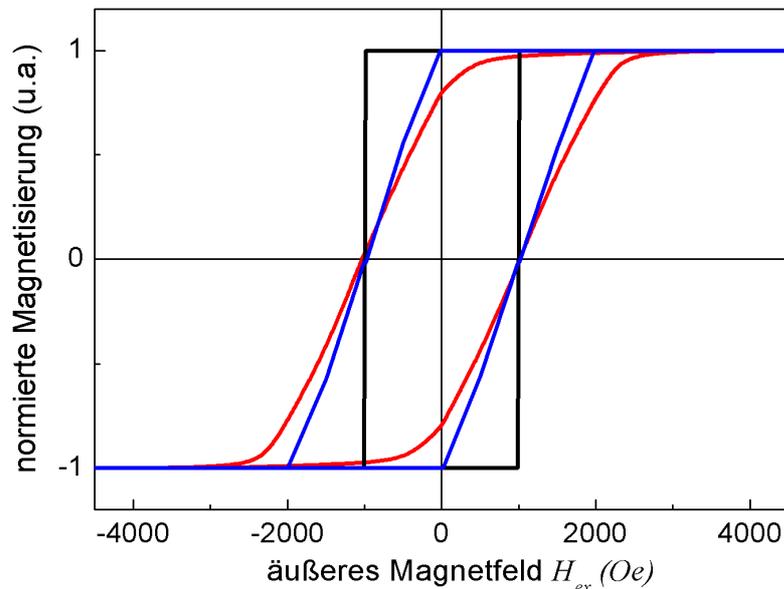


Abb. 5.12: Simulation der Hysterese für die Probe **b**: Die schwarze Kurve (--) zeigt die Hysterese für einen isolierten magnetischen Stab ($H_{sw} = H_C$) mit $D_P = 40$ nm und $L \approx 800$ nm. Die blaue Hysterese (--) ergibt sich aus der Wechselwirkung von 400 hexagonal angeordneten Magnetstäben, die dasselbe Umschaltfeld besitzen ($H_{sw}(i) = H_C$). In der roten Hysterese (--) ist die Fluktuation des Umschaltfelds $H_{sw}(i)$ mit $\mathbf{DH}_{sw} = 50$ Oe berücksichtigt.

Bedingung zur Umpolarisation erfüllt. Dieser Vorgang wird iterativ so lange wiederholt, bis für alle Teilchen $|H_{eff}(i)| < |H_{sw}(i)|$ gilt. Indem nun H_{ex} schrittweise von $+H_S$ @ $-H_S$ @ $+H_S$ variiert wird, kann die Magnetisierung des gesamten Ensembles als Funktion des äußeren Magnetfelds H_{ex} bestimmt und die gesamte Hysterese simuliert werden.

In Abb. 5.12 wird die Modellrechnung für Probe **b** mit $D_p = 40$ nm gezeigt. Die Hysterese eines einzelnen eindomänen Nano-Magnetstabes i hat eine rechteckige Form (schwarz) mit einem Umschaltfeld $H_{sw}(i)$, das der gemessenen Koerzitivität der Probe entspricht ($H_{sw} \approx H_C$). Treten nun eine große Anzahl von identischen Nano-Magnetstäben $H_{sw}(i) = H_C$ in einem hexagonalen Gitter in Wechselwirkung, so wird die rechteckige H_{sw} aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung gesichert und verformt sich zu einem Parallelogramm (blau). Berücksichtigt man bei der Berechnung DH_{sw} , führt dies zu einer weiteren Scherung der Hysterese (rot) und einer Abrundung der Kanten. Der optimale Fitparameter für Probe **b** ist $DH_{sw} = 50$ Oe, was zur deutlichen Verminderung der magnetischen Härte ($M_R/M_S \gg 100\% \rightarrow 80\%$) beiträgt.

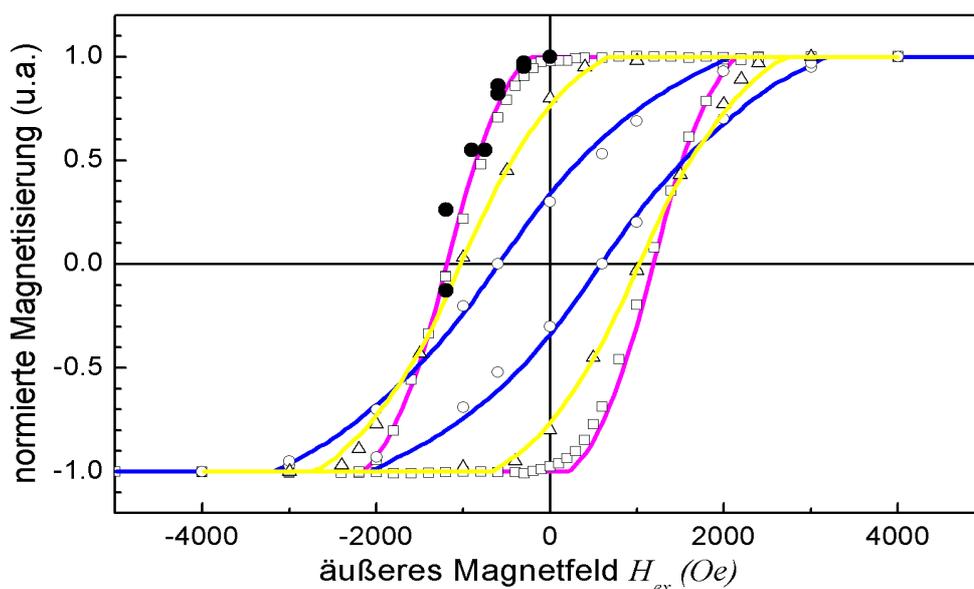


Abb. 5.13: Simulierte Hysteresekurven der Nickelproben mit $D_p = 55$ nm (blau), $D_p = 40$ nm (gelb) und $D_p = 30$ nm (pink) und den entsprechenden SQUID-Daten für $D_p = 55$ nm (\circ), $D_p = 40$ nm (\diamond) bzw. $D_p = 30$ nm (\square). Außerdem sind die Auswertungen für $D_p = 30$ nm der MFM-Untersuchungen mit äußerem Feld (?) dargestellt.

Basierend auf dem Monte-Carlo-Modell wurden die Hysteresekurven der Proben **a - c** berechnet (Abb. 5.13). Für $DH_{sw} = 50$ Oe wurde eine gute Übereinstimmung mit allen experimentellen SQUID-Hysteresen erzielt. Die statistische Auswertung der MFM-Aufnahmen für Probe **c** (Abschnitt MFM) weist eine sehr gute Übereinstimmung mit den SQUID-Messungen und der Simulation auf.

Die größte Unsicherheit in dieser Simulation ist der Fitparameter DH_{sw} . Der hier verwendete Wert von $DH_{sw} = 50$ Oe für alle Proben stimmt in der Größenordnung mit Probe **c** überein ($DH_C \approx 140$ Oe aus statisch ausgewerteten MFM-Untersuchungen, Kap. 5.2.3). Eine genauere Analyse überschreitet die Aussagekraft des einfachen Monte-Carlo-Modells. DH_{sw} beruht physikalisch auf geometrischen Störungen in den untersuchten Strukturen: Fehler in der periodischen Porenmatrix (Kap. 2) und Fluktuationen in D_P und D_{Int} von typischerweise 10%. Das Modell zeigt, dass der Ordnungsgrad der verwendeten Oxidmatrix und der Füllgrad einen wichtigen Einfluss auf die Härte der gemessene Hysterese haben. Die hier hergestellten Nickelstrukturen weisen im Vergleich zu früheren Arbeiten [21;108] einen hohen Ordnungs- und Füllgrads auf, was zu verbesserten magnetischen Eigenschaften führt. Eine mittels Elektronenstrahl- oder Imprint-Lithographie erzeugte perfekte hexagonale Anordnung der Magnetstäbe führt wahrscheinlich zu einer weiteren Verbesserung der magnetischen Eigenschaften.

5.3 Nickelproben mit 65 nm Gitterabstand

Bisher wurden Nanostab-Ensembles mit einem periodischen Abstand von $D_{Int} = 100$ nm untersucht. Dies entspricht einer Nano-Stabdichte von 75 Gbit/in². Da geordnete Wachstumsregime beim porösen Aluminiumoxid mit geringeren periodischen Abständen durch einen Oxidationsprozess mit Schwefelsäure (Tab 2.II) auftreten, wurde ein magnetisches Ensemble aus Nickelstäben mit einem Abstand $D_{Int} = 65$ nm realisiert, was einer Nano-Stabdichte von 176 Gbit/in² entspricht.

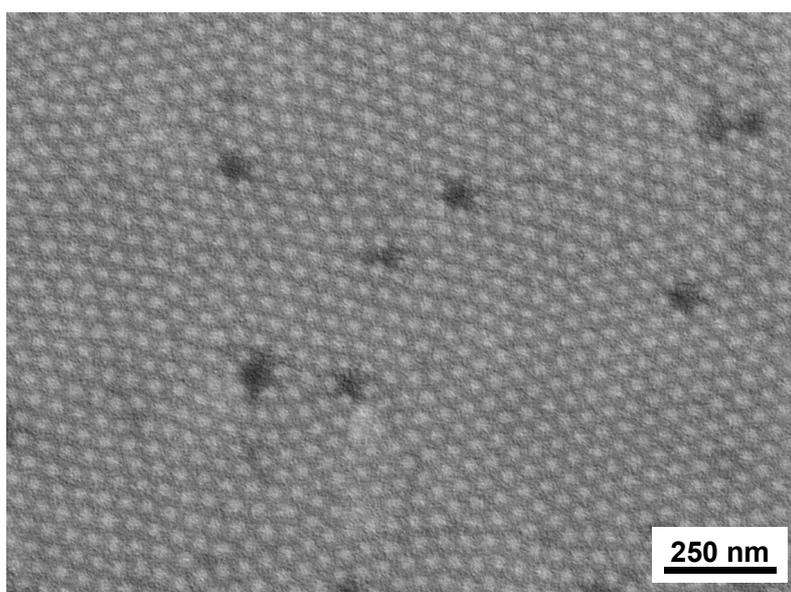


Abb. 5.14: REM-Aufnahme eines hexagonal geordneten Nickelstab-Ensembles mit $D_{Int} = 65$ nm, $D_P = 30$ nm und $L \approx 1,5$ μ m, das in eine Al_2O_3 -Porenstruktur eingebettet und auf einem Si-Träger (nicht gezeigt) befestigt ist.

Die Abscheidung von Nickel in einer nicht aufgeweiteten Schwefelsäure-Porenstruktur ergab einen vergleichbar guten Füllgrad wie die Proben **a-c**. Abbildung 5.14 zeigt die REM-Aufnahme von Probe **d** mit $D_{Int} = 65$ nm, $D_P = 30$ nm und $L = 1,5$ μ m. Die Aufnahme weist nur einen geringen Kontrast auf, da das verwendete Rasterelektronenmikroskop bei den geringen periodischen Abständen der Probe **d** nur schwer zwischen der Al_2O_3 -Matrix und den Enden der Nickelstäbe auflösen kann. Wesentlich kontrastreicher sind einzelne Poren zu erkennen (dunkle Punkte), die nicht gefüllt wurden.

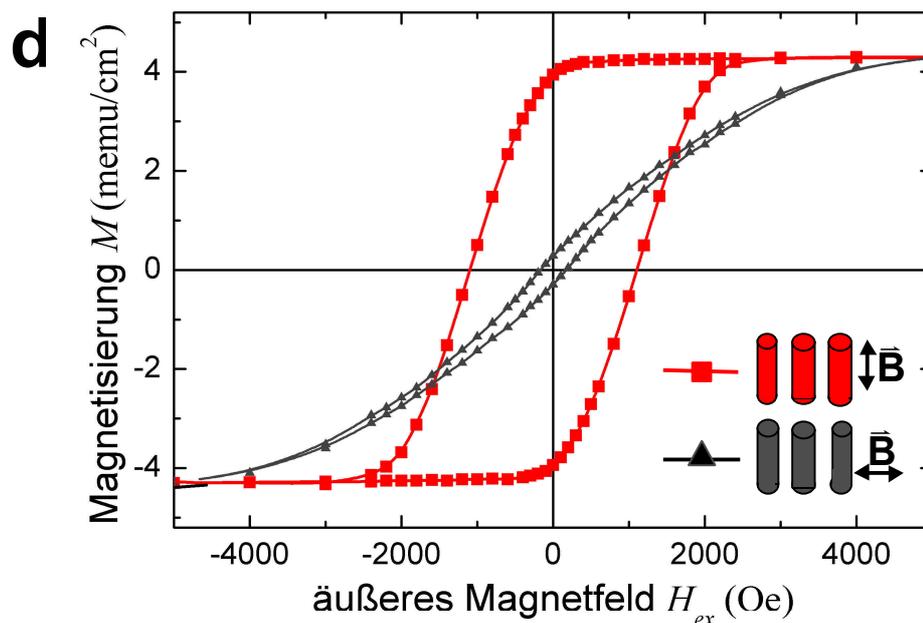


Abb. 5.15: SQUID-Hysteresen des Nickelstab-Ensemble (Probe **d**) mit $D_{Int} = 65$ nm, $D_P = 30$ nm und $L \approx 1,5$ μ m gemessen senkrecht und parallel zu den Stabachsen.

Die Messung der gesamtmagnetischen Eigenschaften an der 65 nm-Probe ergab eine Koerzitivität $H_C^{\parallel} \approx 1100$ Oe und eine Remanenz $M_R^{\parallel}/M_S \approx 95\%$ (Abb. 5.15). Senkrecht zu den Stabachsen wurden geringe Koerzitivitäten $H_C^{\perp} \approx 150$ Oe und Remanenzen $M_R^{\perp}/M_S \approx 6\%$ gemessen. Die magnetische Anisotropie ist vergleichbar mit derjenigen 100 nm Nickelproben **b** und **c**. Im Vergleich zu Probe **c**, die die ausgeprägteste Härte ($H_C^{\parallel} \approx 1200$ Oe und $M_R^{\parallel}/M_S \approx 100\%$) besitzt, weist Probe **d** eine leicht reduzierte magnetische Gesamtanisotropie auf. Ursache hierfür ist die stärkere Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Nickelstäben mit $H_D^{\parallel} \approx 750$ Oe (Probe **c**: $H_D^{\parallel} \approx 550$ Oe). Die Porosität P ist bei der Bildung der Porenstrukturen mit Oxalsäure ($D_{Int} = 100$ nm: $P = 8,5\%$) geringer als mit Schwefelsäure- ($D_{Int} = 65$ nm: $P = 12\%$) (Tab. 2.II). Dies wirkt sich unmittelbar auf das makroskopische Streufeld (4.16) der Probe aus. Eine geringe Porosität der Porenmatrix ist vorteilhaft für die magnetischen Eigenschaften eines Ensembles, da die Streufeldwechselwirkungen (4.15; 4.16) zwischen den Magnetstäben reduziert werden.

5.4 Kobaltproben mit 100 nm Gitterabstand

In diesem Abschnitt werden die magnetischen Eigenschaften von Kobalt-Nanostäben in hexagonaler Anordnung und 100 nm Gitterabstand analysiert. Die geometrischen Abmessungen der Magnetstäbe sind mit denen der Nickelstrukturen mit 100 nm Gitterabstand identisch. Der Durchmesser der Magnetstäbe der Probe **e** ist $D_p = 55 \text{ nm}$ mit einer mittleren Stablänge von $L \gg 1000 \text{ nm}$. Bei Probe **f** beträgt $D_p = 30 \text{ nm}$ und $L \gg 700 \text{ nm}$. Experimentell wurde eine Sättigungsmagnetisierung von $M_s = 1370 \text{ emu/cm}^3 \pm 5\%$ ermittelt, die nahe beim Literaturwert von 1420 emu/cm^3 liegt. Im Folgenden wird daher der Literaturwert verwendet.

5.4.1 Messungen der Magnetisierung mittels SQUID-Magnetometrie

Die magnetischen Eigenschaften wurden für die zwei Kobaltproben mit dem SQUID-Magnetometer bei Raumtemperatur gemessen (Abb. 5.16). Die Magnetisierung wurde parallel (\parallel) und senkrecht (\perp) zu den Achsen der Nanostäbe in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld H_{ex} bestimmt. Probe **e** lässt sich wesentlich leichter senkrecht zu den Stabachsen als parallel dazu magnetisieren ($H_s^{\parallel} \gg 12000 \text{ Oe}$, $H_s^{\perp} \gg 4000 \text{ Oe}$ $\& \ H_s^{\parallel} > H_s^{\perp}$). In den beiden magnetischen Orientierungen zeigen die Hysteresen ein stark reversibles Verhalten, d.h. geringe Remanenz (für \parallel und \perp : $M_R/M_s \leq 11\%$) und geringe Koerzitivfeldstärken ($H_C^{\parallel} \gg 500 \text{ Oe}$, $H_C^{\perp} \gg 250 \text{ Oe}$ $\& \ H_s \gg H_C$). Probe **e** hat die magnetische Vorzugsrichtung in der Probenebene, dagegen ist bei der Probe **f** mit $D_p = 30 \text{ nm}$ keine ausgeprägte magnetische Anisotropie vorhanden. Die Sättigungsfeldstärke ist bei Probe **f** in beiden magnetischen Orientierungen ungefähr gleich ($H_s^{\parallel} \gg H_s^{\perp} \gg 5000 - 6000 \text{ Oe}$). Die Koerzitivfeldstärke ($H_C^{\parallel} \gg 550 \text{ Oe}$, $H_C^{\perp} \gg 300 \text{ Oe}$) in den beiden Orientierungen für Probe **f** verändert sich im Vergleich zu Probe **e** kaum, obwohl der Porendurchmesser sich deutlich verringert hat. Senkrecht zur Stabachse bleibt die Remanenz für beide Proben konstant, wohin gegen die Sättigungsfeldstärke für Probe **f** leicht zunimmt ($H_s^{\perp} \gg 5000 \text{ Oe}$ ($D_p = 50 \text{ nm}$) $\& \ 6000 \text{ Oe}$ ($D_p = 25 \text{ nm}$)). Deutlich verändert hat sich die Hystereseurve in Richtung der Stabachse: die Koerzitivität H_C^{\parallel} ist von der Verringerung des Porendurchmessers ($D_p = 55 \text{ nm}$ $\& \ 30 \text{ nm}$) unbeeinflusst, die Sättigungsfeldstärke ($H_s^{\parallel} \gg 12000 \text{ Oe}$ $\& \ 4000 \text{ Oe}$) verringert sich deutlich, und die Remanenz ($M_R^{\parallel}/M_s \gg 11\%$ $\& \ 23\%$) nimmt zu. Im Vergleich mit den Nickelproben (Abb. 5.6) führt die Verringerung des Stabdurchmessers zu ganz anderen Ergebnissen. Keine Kobaltprobe weist eine ausgeprägte magnetische Härte auf. Im Folgenden werden Anisotropie und Wechselwirkungen zwischen den Stäben diskutiert.

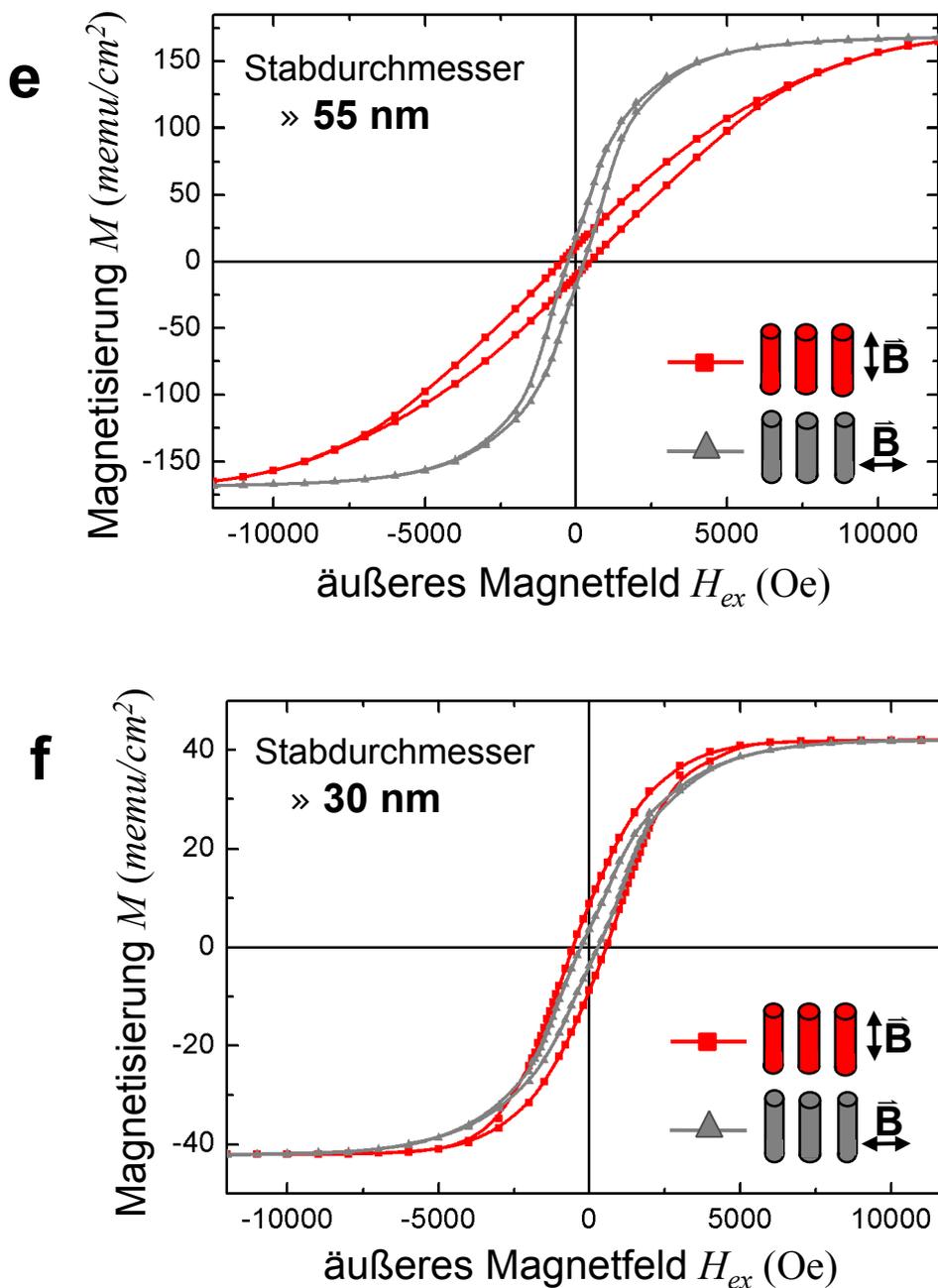


Abb. 5.16: SQUID-Hysteresekurven der Kobalt-Nanostäbe mit $D_{Int} = 100$ nm, $D_p \approx 55$ nm für Probe **e** und $D_p \approx 30$ nm für Probe **f**.

Magnetische Anisotropie und Streufeld

Bei den Kobalt-Nanostäben tritt ein starker Wettbewerb zwischen der Formanisotropie der Kobaltstäbe und der Kristallanisotropie aufgrund der Kristallstruktur in den Stäben auf. Im Folgenden wird gezeigt, dass die magnetokristalline Anisotropie die magnetischen Eigenschaften dominiert.

Hochauflösende TEM-Untersuchungen zeigen, dass sich die Kobaltstäbe aus einer Anzahl von Kristalliten mit hexagonaler Gitterstruktur zusammensetzen, die eine starke Textur der c-Achse senkrecht zur Stabachse haben (Kap. 3.5). In diesem Fall liegt die magneto-kristalline Vorzugsrichtung senkrecht zur Stabachse, was zu einer deutlich reduzierten Gesamtanisotropie des einzelnen Kobaltstabs führt. Der Feldbeitrag aufgrund der Formanisotropie beträgt bei einem Kobalt-Nanostab nach Stoner und Wohlfarth $H_S = 2p M_S = 8920$ Oe. Unter der Annahme, dass alle Kristallite ihre c-Achse senkrecht zur Stabachse orientiert haben, ergibt sich für das magnetokristalline Anisotropiefeld $H_K = 2 K_1/M_S = 6380$ Oe. Der Kobaltstab weist damit eine deutlich reduzierte effektive Anisotropie $H_{an}^{\parallel} = H_S - H_K = 2540$ Oe in Richtung der Stabachse auf. Daher ist zu erwarten, dass der einzelne Kobaltstab eine wesentlich geringere Koerzivität H_C^{\parallel} besitzt als dies bei einer Vorzugsorientierung der c-Achse parallel zur Stabachse der Fall wäre. Bestätigt wird dieser Trend durch Berechnungen von Ferré et al. [114]: Bei einem einzelnen Kobaltstab mit $D_P = 35$ nm und $L = 10$ μ m ergibt sich für eine Orientierung der c-Achse in Stabrichtung $H_C^{\parallel} > 4000$ Oe und für eine senkrechte Orientierung der c-Achse $H_C^{\parallel} \gg 250$ Oe. Dies stimmt mit der gemessenen Koerzivität $H_C^{\parallel} \gg 550$ Oe gut überein. In TEM-Aufnahmen ist zu sehen, dass ein Anteil von 10-30% der Kobaltkristallite die c-Achse parallel zur Stabachse hat. Dies kann die leicht höhere Koerzivität im Vergleich zu Ferré erklären. Neben der ungünstigen kristallographischen Orientierung der Kristallite hat die Streufeldwechselwirkung innerhalb des Ensembles einen Einfluss auf das geringe H_C^{\parallel} . Allerdings kann auf Grund der fehlenden Abhängigkeit der Koerzivität vom Porendurchmesser der Streufeldeinfluss im Verhältnis zur magnetokristallinen Anisotropie vernachlässigt werden.

Die Abschätzung des makroskopischen Streufelds (4.16; 4.19) ergibt bei vollständiger Magnetisierung in Stabrichtung für $D_P = 30$ nm $H_D^{\parallel} = 1530$ Oe und für $D_P = 55$ nm $H_D^{\parallel} = 5150$ Oe. Dies ist ungefähr das dreifache des Streufelds der entsprechenden Nickelproben aufgrund des Dreifach höheren M_S . H_D^{\parallel} reduziert das effektive Anisotropiefeld des einzelnen Stabs, sodass die magnetische Anisotropie des Ensembles ($H_{an}^{\parallel} - H_D^{\parallel}$) wesentlich geringer ist als die des einzelnen Kobaltstabs (H_{an}^{\parallel}). Eventuell ändert sich das Vorzeichen, was einer magnetischen Vorzugsrichtung senkrecht zu den Stabachsen entspricht. Es ergibt sich für ($H_{an}^{\parallel} - H_D^{\parallel}$) für die Probe **f** ($D_P = 30$ nm) eine geringe effektive Formanisotropie ($H_{an}^{\parallel} - H_D^{\parallel}$) = 1010 Oe, welche deutlich kleiner ist als die Formanisotropie des Einzelstabs ($2\pi M_S = 8920$ Oe). Für Probe **e** mit $D_P = 55$ nm liegt die magnetische Vorzugsrichtung sogar in der Probenebene ($H_{an}^{\parallel} - H_D^{\parallel}$) = -2610 Oe.

Die senkrecht zu den Stabachsen gemessenen Hysteresen haben eine geringere Koerzivität ($H_c^\wedge < H_c^\parallel$) als die parallel dazu gelegenen, obwohl die Probe **f** eine effektive magnetische Anisotropie in der Probenebene aufweist. Die Kristallite haben zwar ihre magnetokristalline Vorzugsrichtung senkrecht zu den Stabachsen, aber die Ausrichtung in der Ebene rotiert um die Stabachse. Das mittlere Kristallfeld ist damit in der x-y-Ebene isotrop und sogar geringer als in Richtung der Stabachsen: $H_K^\wedge < H_K^\parallel$. Eine Integration über alle Winkel der x-y-Ebene ergibt $H_K^\wedge = \frac{1}{2} H_K^\parallel$.

Bei den Kobaltstrukturen ist zu erwarten, dass die Variation des Umschaltfelds ΔH_{sw} jedes einzelnen Nano-Stabmagneten größer ist als bei den Nickelproben. Jeder Kobaltkristallit innerhalb eines Nanostabs hat nur eine magneto-kristalline Vorzugsachse (Kap. 4.4.1). Da jeder Stab aus einer begrenzten Anzahl von unterschiedlich orientierten Kristalliten besteht, wird die mittlere magneto-kristalline Vorzugsrichtung und die gesamte Anisotropie jedes einzelnen Nanostabs sehr stark variieren und ein unterschiedliches individuelles Umschaltfeld $H_{sw}^\parallel(i)$ haben. Wie bei der Berechnung der Hysteresen für die Nickelproben demonstriert wurde (Abb. 5.12 und 13), führt eine große Varianz ΔH_{sw}^\parallel zur weiteren Scherung der Hysteresen (Abb. 5.16) und liefert einen weiteren Beitrag zur Reduzierung der Gesamtanisotropie.

Zusammengefasst dominiert die magneto-kristalline Anisotropie der Kobaltstäbe und führt aufgrund der ungünstigen Kristallitorientierung zu niedrigen Koerzivitäten in allen Richtungen. Weitere Einflüsse auf die Gesamtanisotropie der Proben haben die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und die Variation des Umschaltfelds.

5.4.2 MFM - Untersuchungen

Probe **f** wurde im entmagnetisierten Zustand mit dem MFM untersucht (Abb. 5.17). Der größte Anteil der Stabenden ist entweder negativ (dunkel) oder positiv (hell) polarisiert, sodass die Kobaltstäbe an den Spitzen wahrscheinlich senkrecht zur Probenebene magnetisiert sind. Im Gegensatz zur Nickelprobe weist ein Teil der Kobaltstäbe keine eindeutige Polarisation (Grautöne) auf. Es ist anzunehmen, dass die Magnetisierung an den Stabenden in die Ebene hinein oder teilweise verkippt zur Stabachse ausgerichtet ist. Dies deutet darauf hin, dass die Kobaltstäbe teilweise inhomogen magnetisiert und mehrdomänig sind. Aufgrund der magnetokristallinen Anisotropie und Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Kobaltstäben wird für viele Kobaltstäbe eine mehrdomänige Magnetisierung energetisch günstiger, wobei einzelne Domänen senkrecht zur Stabachse magnetisiert sein können. Zu ähnlichen Ergebnissen

kommen die MFM-Untersuchungen von Ebels et al. [115] und Garcia et. al. [116] an einzelnen Kobalt-Nanostäben mit einem Durchmesser von $D_p = 35$ nm bzw. 90 nm und einer Textur der magneto-kristallinen Vorzugsrichtung senkrecht zu den Stäben. Beide Gruppen zeigen, dass neben der eindomänigen Magnetisierung entlang der Stabachse auch eine inhomogene Domänenkonfiguration energetisch günstig ist, wobei die Domänen häufig senkrecht zur Stabrichtung polarisiert sind.

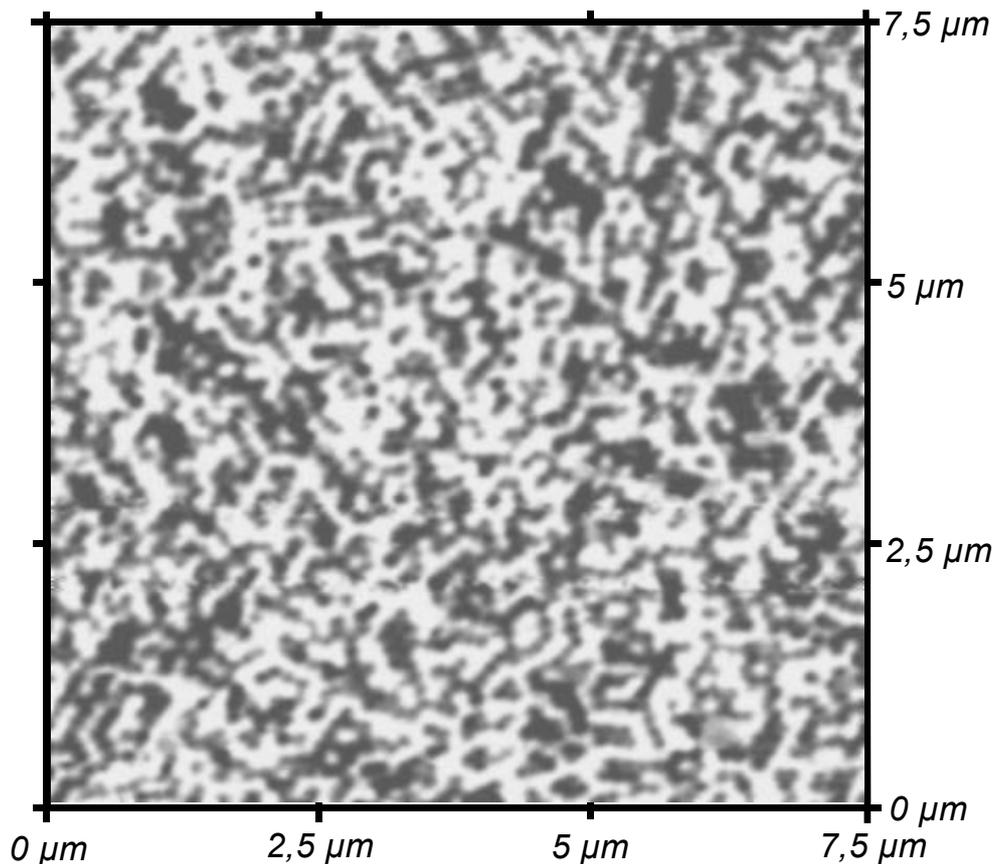


Abb. 5.17: Magneto-Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Kobaltprobe **f** im entmagnetisierten Zustand mit $D_{Mf} = 100$ nm und $D_p \gg 30$ nm.

Zur Anwendung als Datenspeicher sind die Kobaltstrukturen ungeeignet. Obwohl zumindest bei Probe **f** der Durchmesser kleiner ist als der kritische Eindomänendurchmesser von 47 nm, ist in den einzelnen Nano-Stabmagneten aufgrund der ungünstigen Kristallstruktur die Bildung mehrerer magnetischer Domänen möglich. Nur wenn es gelänge, die Kristallite mit der c-Achse entlang der Stabachse auszurichten, wird eine notwendige homogene (eindomänige) Magnetisierung entlang der Symmetrieachse in jedem Kobaltstab erzielt werden können. Desweiteren wirkt sich die sehr starke Streufeldwechselwirkung des Ensembles negativ auf das magnetische Gesamtverhalten der Kobaltprobe aus. Eine Entkopplung der Nanomagneten würde sehr kleine Durchmesser im Verhältnis zum Abstand erfordern.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hochgeordnete ferromagnetische Nanostab-Ensembles mit einem periodischen Porenabstand von 65 und 100 nm hergestellt und magnetisch charakterisiert. Im Gegensatz zu Dünnschichtspeichermedien, die auf hartmagnetischen Kobaltverbindungen basieren, wurde in dieser Doktorarbeit gezeigt, dass das weichmagnetische Nickel für Nanostabensembles ein geeignetes Material ist. Mithilfe der magnetischen Rasterkraftmikroskopie (MFM) wird erstmals ein Einblick in die Domänenstruktur solcher hexagonaler Magnetstabensembles und deren Umschaltverhaltens bei Ausübung eines äußeren Magnetfeldes gewährt. Magnetisierungsmessungen der gesamten Probe mit SQUID und MFM zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit mikromagnetischen Rechnungen von Hertel und eines makroskopischen Isingmodelles. Im Einzelnen lassen sich die wichtigsten Entwicklungen entsprechend der Kapitel wie folgt zusammenfassen.

Wachstumsmodell von Jessensky et al. bestätigt und weiterentwickelt.

In dieser Arbeit wurden neue Erkenntnisse zum selbstorganisierten Wachstum der Porenkanäle bei der elektrochemischen Oxidation von Aluminium gewonnen. Bestätigt wurde, dass moderater mechanischer Stress in der Porenmatrix zu einem geordneten Porenwachstum führt. Dieses von Jessensky et al. entwickelte mechanische Modell wurde mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie verifiziert. Die hier verwendete Methode zur Bestimmung der Stromeffizienz ist präziser als die von Jessensky et al. benutzte gravimetrische Messmethode. Bei geordneten Wachstumsregimen wurde beobachtet, dass ca. 77% der oxidierten Aluminiumatome zum Aufbau der geordneten Porenstruktur beitragen und ca. 23% als Al^{3+} -Ionen in den Elektrolyten übergehen, um den mechanischen Stress in der Oxidmatrix auf ein moderates Niveau zu senken. Entgegen früheren Veröffentlichungen ist die Porosität immer ca. 10% im geordneten Wachstumsregime und das Verhältnis der inneren zur äußeren Oxidwanddicke konstant und unabhängig vom Elektrolyten. Damit konnten Vorhersagen für neue geordnete Wachstumsregime getroffen werden, in denen das Wachstum hochgeordneter Al_2O_3 -Porenstrukturen auftritt.

Hocheffizientes elektrochemisches Verfahren zur Porenfüllung entwickelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Abscheidung von ferromagnetischen Materialien in geordneten Al_2O_3 -Porenstrukturen eine hocheffiziente Methode entwickelt und optimiert. Durch das Verfahren der strombegrenzten Oxidation wird die Barrierenoxidschicht homogen abgedünnt. Die elektrochemische

Abscheidung erfolgte gepulst direkt auf der isolierenden Oxidbarriere am Porenboden. Ein hoher Füllgrad wurde unter der Verwendung eines hochkonzentrierten Elektrolyten und mittels einer Dendritenstruktur am Porenboden erreicht, die eine hohe Keimbildungsrate in jedem Porenkanal ermöglicht. Im Verlauf des stromgepulsten Abscheideverfahrens kann präzise die Abscheiderate kontrolliert werden. Die Abscheidegrenzflächen werden ausreichend mit Metallionen versorgt und der pH-Wert kann am Porenboden stabilisiert werden. Nahezu 100% der Poren wurden mit Nickel oder Kobalt gefüllt, und dabei wurde eine Längsvarianz der Nanostäbe von nur 10% erzielt. Diese Abscheidemethode eignet sich nicht nur für ferromagnetische Materialien, sondern auch für die Abscheidung von Silber und Gold zur Herstellung von monodispersen Nanodrähten für z.B. biotechnologische Anwendungen oder metallo-dielektrische photonische Kristalle. Die Analyse der Kristallitstruktur der Nickel- und Kobaltstäbe mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie ergab, dass die Stäbe durchgehend nanokristallin sind. Die Kobaltstäbe haben ausschließlich eine hexagonale Gitterstruktur mit einer bevorzugten Ausrichtung der c-Achse senkrecht zu den Stabachsen, so dass deren magnetokristalline Vorzugsrichtung senkrecht zu den Stäben liegt. Dagegen sind die Nickelstäbe aus tetraedrisch geformten Kristalliten mit kubischflächenzentrierter Gitterstruktur aufgebaut, wobei keine magnetisch relevante Textur festgestellt wurde.

Magnetische Charakterisierung und Modellierung der Nano-Stabensembles:

Die hergestellten Nickel-Nano-Stabensembles mit einem Durchmesser von 30 nm und einem Porenabstand von 100 nm (75 Gbit/in^2) haben die höchsten jemals gemessenen Koerzivitäten von 1200 Oe und weisen 100% Remanenz auf. Obwohl die Nanostäbe bestrebt sind, sich antiferromagnetisch auszurichten, ist eine vollständige Magnetisierung des Ensembles möglich. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die potenzielle Nutzung als Datenspeicher. Größere Stabdurchmesser erhöhen die Streufeldwechselwirkung im Ensemble und reduzieren damit magnetische Anisotropie und Koerzivität des Nickelensembles. Außerdem wurden Nickel-Stabensembles mit einem Stababstand von 65 nm und einem Durchmesser von 25 nm untersucht. Die magnetische Härte ist vergleichbar mit der genannten 100 nm-Struktur, es ist aber hier eine wesentlich höhere potentielle Speicherdichte von 175 Gbit/in^2 erreicht worden. Die Kobalt-Nano-Stabensembles weisen keine ausgeprägte Anisotropie entlang der Stabachse auf, zeigen eine sehr starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung innerhalb der Stabensembles und haben eine ausgeprägte magneto-kristalline Anisotropie, die vor allem senkrecht zur Stabachse ausgerichtet ist. Mit Hilfe der magnetischen Rasterkraftmikroskopie (MFM) wurde erstmals Einblick in die Domänenstruktur hexagonaler Magnetstabensembles und deren Umschaltver-

halten bei Ausübung eines äußeren Magnetfeldes möglich. Im entmagnetisierten Zustand weisen die Nickel-Nanostabensembles eine labyrinthartige Domänenstruktur auf, wie die MFM-Untersuchungen zeigen. Jeder Nano-Stabmagnet ist ein Eindomänenteilchen, das sich in Porenrichtung magnetisieren lässt und im Prinzip eine Informationseinheit (1 Bit) speichern kann. Erfolgreich ist es gelungen, mit einem äußeren Magnetfeld und dem Streufeld einer stark magnetischen MFM-Spitze einen präzise abgegrenzten Probenbereich nahezu vollständig umzumagnetisieren. Diese Untersuchung zeigt, dass sich im Prinzip ein Nanostab einzeln ummagnetisieren lässt. Die Magnetisierungsmessungen der gesamten Probe mit SQUID und MFM zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit mikromagnetischen Rechnungen von Hertel und eines makroskopischen Isingmodells. Außerdem ergaben die Modellierungen, dass sich die Streufeldwechselwirkungen bei hohen Aspektverhältnissen (Stablänge/Stabdurchmesser) über einige Gitterperioden erstrecken.

Anwendung der Nano-Stabensembles als Datenspeicher:

Mit dieser Arbeit konnte ein alternatives Prinzip der magnetischen Datenspeicherung demonstriert werden, bei dem eine einzelne Informationseinheit in einem Nano-Stabmagneten gespeichert werden kann. Die magnetische Anisotropie des einzelnen Nano-Stabmagneten beruht nicht auf einer hohen magneto-kristallinen Anisotropie des Materials sondern auf dessen zylindrischer Form. Dies hat den Vorteil, dass weichmagnetische Materialien (z.B. Ni, Permalloy) für Datenspeicher verwendet werden können, die bisher kaum bei der Entwicklung von Datenspeichern verwendet wurden. Aktuelle Entwicklungen bei magnetischen Datenspeichern sind entlang des superparamagnetischen Limits ($K_1 D_{Kr}^3 \gg k_B T$) die Speicherdichten zu erhöhen, indem die Kristallitgröße D_{Kr} des magnetischen Dünnschichtmediums weiter verringert wird. Dafür müssen jedoch neue Materialien mit immer höheren magneto-kristallinen Anisotropien K_1 gefunden werden. Außerdem stellt dieses Verfahren sehr hohe Anforderungen an die Lese- und Schreibtechnik bei der magnetischen Datenspeicherung, da lokal extrem hohe Magnetfelder verwendet werden müssen, die in naher Zukunft schon mehr als 100 kOe betragen können. Das hier vorgestellte Prinzip ist wesentlich weniger anspruchsvoll, da für den Schreibvorgang von z.B. Nickel nur maximal 2.4 kOe aufgewendet werden müssen. Bei einer weiteren Materialoptimierung und einer Reduktion der Streufelder sind eventuell noch geringere Schaltfelder erforderlich. Allerdings ist die Realisierung der direkten Adressierbarkeit des einzelnen Nanomagneten im Ensemble offen. Hierfür ist eine perfekte hexagonale Anordnung der Nano-Stabmagneten erforderlich. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Imprint-Lithographie zur Herstellung von monodomänigem porösem Aluminiumoxid und damit eines perfekt geordneten Nano-Stabensembles.

A Literaturverzeichnis

- [1] D. Weller und A. Moser, "Thermal Effect Limits in Ultrahigh-Density Magnetic Recording", *IEEE Transactions on Magnetics* **35**, 4423-39 (1999).
- [2] C.A. Ross, H.I. Smith, T. Savas, M. Schattenburg, M. Farhoud, M. Hwang, M. Walsh, M. Abraham und R. Ram, "Fabrication of Patterned Media for High Density Magnetic Storage", *Journal of Vacuum Science & Technology* **B17**, 3168-76 (1999)
- [3] S.P. Chou, M.S. Wei, P.R. Krauss und P.B. Fischer, "Singel-Domain Magnetic Pillar Array for Ultrahigh Density Quantum Magnetic Storage", *Journal of Applied Physics* **76**, 6673 (1994).
- [4] O. Jessensky, "Untersuchungen zum Porenwachstum in 6H-Siliziumkarbid und anodischem Aluminiumoxid", *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1997).
- [5] O. Jessensky, F. Müller und U. Gösele, "Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Arrays in Anodic Alumina", *Applied Physics Letters* **72**, 1173-5 (1998).
- [6] O. Jessensky, F. Müller und U. Gösele, "Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Structures in Anodic Alumina", *Journal of the Electrochemical Society* **145**, 3735-40 (1998).
- [7] A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch und U. Gösele, "Hexagonal Pore Arrays with a 50-420 nm Interpore Distance Formed by Self-Organization in Anodic Alumina", *Journal of Applied Physics* **84**, 6023-6 (1998).
- [8] A.P. Li, F. Müller, A. Birner und K. Nielsch, "Polycrystalline Nanopore Arrays with Hexagonal Ordering on Aluminum", *Journal of Vacuum Science & Technology* **A 17**, 1428-31 (1999).
- [9] A.P. Li, F. Müller und U. Gösele, "Polycrystalline and Monocrystalline Pore Arrays with Large Interpore Distance in Anodic Alumina", *Electrochemical & Solid-State Letters* **3**, 131-4 (2000).
- [10] H. Masuda und F. Fukuda, "Ordered Metal Nanohole Arrays by a Two-Step Replication of Honeycombstructures of Anodic Alumina", *Science* **268**, 1466 (1995).
- [11] H. Masuda, K. Yada und A. Osaka, "Self-Ordering of Cell Configuration of Anodic Porous Alumina with Large-Size Pores in Phosphoric Acid Solution", *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **37**, L1340-2 (1998).
- [12] H. Masuda, F. Hasegawa und S. Ono, "Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution", *Journal of the Electrochemical Society* **144**, L127-30 (1997).
- [13] S. Kawai und R. Ueda, "Magnetic Properties of Anodic Oxide Coating on Aluminium Containing Electrodeposited Co and Co-Ni", *Journal of the Electrochemical Society* **122**, 32-6 (1975).
- [14] S. Kawai und I. Ishiguro, "Recording Characteristics of Anodic Oxides Films on Aluminium Containing Ferromagnetic Metals and Alloys", *Journal of the Electrochemical Society* **123**, 1026-9 (1976).
- [15] M. Kaneko, "Magnetization Reversal Mechanism of Nickel Alumite Films", *IEEE Transactions on Magnetics* **MAG-17**, 1468-71 (1981).

- [16] M. Shiraki, Y. Wakui, T. Tokushima und N. Tsuya, "Perpendicular Magnetic Media by Anodic Oxidation Method and Their Recording Characteristics", *IEEE Transactions on Magnetism* **MAG-25**, 1465-7 (1985).
- [17] M.P. Kaneko, "Magnetization Reversal Mechanism of Nickel Alumite Films", *IEEE Transactions on Magnetism* **MAG-17**, 1468-71 (1981).
- [18] M. Shiraki, Y. Wakui, T. Tokushima und N. Tsuya, "Perpendicular Magnetic Media by Anodic Oxidation Method and their Recording Characteristics", *IEEE Transactions on Magnetism* **MAG-21**, 1465-7 (1985).
- [19] D. Al Mawlawi, N. Coombs und M. Moskovits, "Magnetic Properties of Fe Deposited Into Anodic Aluminum Oxide Pores as a Function of Particle Size", *Journal of Applied Physics* **70**, 4421-5 (1991).
- [20] D. Al Mawlawi, N. Coombs und M. Moskovits, "Magnetic Properties of Fe Deposited Into Anodic Aluminum Oxide Pores as a Function of Particle Size", *Journal of Applied Physics* **69**, 5150-5 (1991).
- [21] M. Zheng, L. Menon, H. Zeng, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, R. D. Kirby und D.J. Sellmyer, "Magnetic Properties of Ni Nanowires in Self-Assembled Arrays", *Physical Review B-Condensed Matter* **62**, 12282-6 (2000).
- [22] H. Zeng, M. Zheng, R. Skomski, D.J. Sellmyer, Y. Liu, L. Menon und S. Bandyopadhyay, "Magnetic Properties of Self-Assembled Co Nanowires of Varying Length and Diameter", *Journal of Applied Physics* **87**, 4718-20 (2000).
- [23] P.M. Paulus, F. Luis, M. Kröll, G. Schmid und L.J. de Jongh, "Low-Temperature Study of the Magnetization Reversal and Magnetic Anisotropy of Fe, Ni, and Co Nanowires", *Journal of Magnetic Materials and Magnetism* **215**, 180-96 (2001).
- [24] Y. Peng, H.L. Zhang, S.L. Pan und H.L. Li, "Magnetic Properties And Magnetization Reversal of Alpha-Fe Nanowires Deposited in Alumina Film", *Journal of Applied Physics* **87**, 7405-8 (2000).
- [25] M.M. Lohrengel, "Thin Anodic Oxide Layers on Aluminium and Other Valve Metals High Field Regime", *Materials Science and Engineering* **11**, 243-94 (1993).
- [26] A.W. Hassel, M.M. Lohrengel, S. Růße und J.W. Schulze, "On The Mechanism of Ion Transport in Thin (1-100 Nm) Oxide Films on Aluminium and Tantalum", *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia* **13**, 49-54 (1994).
- [27] A. Güntherschulze und H. Betz, "Elektrolytkondensatoren", M. Krayn Verlag, Berlin (1937).
- [28] C. Pollak, "Anodised Electrical Condensers und Current Directing Devices", *Britisches Patent Nr. 933* (12.1.1898).
- [29] G.B. Bengough und J.M Stuart, "The Article as The Anode in A Bath of Aqueous Solution of 3% Chromic Acid", *Britisches Patent Nr. 223993* (2.8.1923).
- [30] Zaidan, Hojin, Rikagaku und Kenkyujo, "Process of Electrolytically Depositing an Insulating Coating or Skin Using Aqueous Solution of Oxalic Acid and Oxalates", *Britisches Patent Nr. 226536* (15.12.1924).
- [31] C.H.R. Gower und Stafford O'Brien & Partners Ltd, "Electrolyte Containing Sulphuric Acid", *Britisches Patent Nr. 290901* (20.10.1927).
- [32] G.B. Bengough und J.M Stuart, "Producing an Oxide Film by The Chromic Acid Process and Dyeing it by Immersion in Dyestuff Solution", *Britisches Patent Nr. 223994* (2.8.1923).
- [33] The Aluminium Development Association, "Anodic Oxidation of Aluminium and Its Alloys", London (1949).

- [34] Prof. M. Moskovits, Universität of Santa Babara, USA, Private Auskunft.
- [35] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao und T. Tamamura, "Highly Ordered Nanochannel-Array Architecture in Anodic Alumina", *Applied Physics Letters* **71**, 2770-2 (1997).
- [36] H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao und T. Tamamura, "Square and Triangular Nanohole Array Architectures in Anodic Alumina", *Advanced Materials* **13**,189-92 (2001).
- [37] R.W. Franklin, "Structure of Non-Porous Anodic Films on Aluminium", *Nature* **100**, 1566 (1957).
- [38] G.E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S.H. Han, und G.C. Wood, "Anodic Oxidation of Aluminium", *Philosophical Magazine* **55**, 651 (1987).
- [39] J. Siejka und C. Ortega, "An O¹⁸ Study of Field-Assisted Pore Formation in Compact Oxide Films on Aluminium", *Journal of the Electrochemical Society* **124**, 883 (1977).
- [40] A. Despic und V.P. Parkhutik, "Electrochemistry of Aluminium in Aqueous Solutions and Physics of its Anodic Oxide", "Modern Aspects of Electrochemistry", J. O. Bockris et al. (eds.), Plenum Verlag, New York (1989).
- [41] V.P. Parkhutik und V.I. Shershulsky, "Theoretical Modelling of Porous Oxide Growth on Aluminium", *Journal of Applied Physics* **25**, 1258 (1992).
- [42] F. Keller, M.S. Hunter und D.L. Robinson, "Structural Features of Oxide Coatings On Aluminium" *Journal of the Electrochemical Society* **100**, 411-9 (1953).
- [43] T. O'Sullivan und G.C. Wood, "The Morphology and The Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium", *Proceedings of the Royal Scientific Society A* **317**, 511 (1970).
- [44] A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch und U.Gösele, "Fabrication and Microstructuring of Hexagonally Ordered Two-Dimensional Nanopore Arrays in Anodic Alumina", *Advanced Materials* **11**, 483 (1999).
- [45] L. Feiyue "Nanostructure of Anodic Porous Alumina Films of Interest in Magnetic", *Dissertation*, The University Of Alabama, USA (1998).
- [46] D. Routkevitch, J. Chan, J.M. Xu und M. Moskovitch, "Electrochem. Porous Anodic Alumina Templates for Advanced Nanofabrication", Proceedings of the International Symposium on Pits and Pores - Formation, Properties, and Significance for Advanced Luminescent Materials. *Electrochemical Society* 350-7, Pennington, NJ, USA (1997).
- [47] F. Li, L. Zhang und R.M. Metzger, "On The Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide", *Chemistry of Materials* **10**, 2470-80 (1998).
- [48] G.J. Strijkers, J.H.J. Dalderop, M.A.A. Broeksteeg, H.J.M. Swagten und W.J.M. de Jonge, "Structure and Magnetization of Arrays of Electrodeposited Co Wires in Anodic Alumina", *Journal of Applied Physics* **86**, 5141-5, (1999).
- [49] ANPORE membranes is a trademark of Whatman International.
- [50] S. Ono und N. Masuko, "The Duplex Structure of Cell Walls of Porous Anodic Films Formed on Aluminium", *Corrosion Science* **33**, 503-7 (1992).
- [51] G.E. Thompson und G.C. Wood, "Anodic films on aluminium", in "Corrosion Aequoeous processes and passive films", J.C. Scully (eds.), Academic Press, London (1983).
- [52] G.E. Thompson und G.C. Wood, "Porous Anodic Film Formation on Aluminium", *Nature* **290**, 230-2 (1981).
- [53] P.P. Mardilovich, A.N. Govyadinov, O. Nadezhda, I. Mazurenko und R. Paterson "New and Modified Anodic Alumina Membranes. 2. Comparison of Solubility of Amorphous

- (Normal) and Polycrystalline Anodic Alumina Membranes”, *Journal of Membrane Science* **98**, 143-55 (1995).
- [54] J.M. Kape, “Unusual Anodization Processes and Their Practical Significance”, *Electroplating and Metal Finishing*, **19**, 407-15 (1961).
- [55] J.M. Kape, “Anodizing in Aqueous Solutions of Organic Carboxylic Acids”, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* **23**, 395 (1967).
- [56] W. Sautter, G. Ibe und J. Meier, “Untersuchungen über die elektrolytische Färbung von anodisch oxidiertem Aluminium und die Struktur der farbgebenden Teilchen”, *Aluminium* **50**, 143 (1974).
- [58] C.A. Foss, G.L. Hornyak, J.A. Stockert und C.R. Martin, “Template-Synthesized Nanoscopic Gold Particles Optical Spectra and The Effects of Particle Size and Shape”, *Journal of Physical Chemistry* **98**, 2963-71 (1994).
- [59] G.L. Hornyak, C.J. Patrissi und C.R. Martin, “Fabrication, Characterization and Optical Properties of Gold Nanoparticles/Porous Alumina Composites - The Nonscattering Maxwell-Garnett Limit”, *Journal of Physical Chemistry* **101**, 1548-55 (1997).
- [60] V. Caboni, *Italienisches Patent* 339232 (1936).
- [61] Langbein-Pfandhauser GmbH, “Verfahren zur Elektrolytischen Färbung von Gegenständen aus Aluminium mit Oxydischer Oberflächenschicht”, *Deutsches Patent* 741 753 (14.4.1940).
- [62] D. Ebling, J.W. Schulze, “Galvanische Behandlung von Aluminiumoberflächen für photoelektrische Anwendungen”, *Metalloberflächen* **44**, 491 (1990).
- [63] E. Wäckelgård, “A Study of the Optical Properties of Nickel-Pigmented Anodic Alumina in the Infrared Region”, *Journal of Physical-Condensed Materials* **8**, 5125-38 (1996).
- [64] L. Bosdorf, “Elektrolytische Einfärbung anodisch erzeugter Oxidschichten”, *Jahrbuch der Oberflächentechnik* **28**, 202-22 (1972).
- [65] A.M. El-Sherik und U. Erb, “Synthesis of Bulk Nanocrystalline Nickel by Pulsed Electrodeposition”, *Journal of Materials Science* **30**, 5743-9 (1995).
- [66] R.T.C. Choo, J.M. Toguri, A.M. El-Sherik und U.Erb, “Mass Transfer and Electrocrystallization Analyses of Nanocrystalline Nickel Produktion by Pulse Plating”, *Journal of Applied Electrochemistry* **25**, 384-403 (1995).
- [67] H. Natter, M. Schmelzter und R. Hempelmann, “Nanocrystalline Nickel and Nickel-Copper Alloys Synthesis, Characterization, and Thermal Stability”, *Journal of Materials Research* **13**, 1186-97 (1998).
- [68] P.T. Tang, T. Watanabe, J.E.T. Andersen und G. Bech-Nielsen, “Improved Corrosion Resistance of Pulse Plated Nickel Through Crystallisation Control”, *Journal of Applied Electrochemistry* **25**, 347-52 (1995).
- [69] J.C. Piuppe und F. Leaman, “Theory and Practice of Pulse Plating”, AESF, Orlando (1986).
- [70] S.K. Griffiths, R.H. Nilson, A. Ting, R.W. Bradshaw, W.D. Bonivert und J.M. Hurby, “Modeling Electrodeposition for LIGA Microdevice Fabrication”, *Microsystem Technologies* **4**, 98-101 (1998).
- [71] O.P. Watts, “Rapid Nickel Plating”, *Transactions of The American Electrochemical Society* **29**, 395 (1916).
- [72] L. Feiyue, M. Metzger und W.D. Doyle, “Influence of Particle Size on The Magnetic Viscosity and Activation Volume of Alpha-Fe Nanowires in Alumite Films”, *IEEE Transactions on Magnetism* **MAG-33**, 3715-7 (1997).

- [73] G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, F. Müller und U. Gösele, "Highly-Ordered Monocrystalline Silver Nanowire Arrays", *Journal of Applied Physics* **91**, 3243-7 (2002).
- [74] H. Kronmüller, "Magnetische Eigenschaften fester Körper Teil I/II" (Vorlesungsskript), Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart (1998).
- [75] D.L. Grimmer, M. Schwartz, K. Nobe, "A Comparison of DC and Pulsed Fe-Ni Alloy Deposition", *Journal of The Electrochemical Society*, **140**, 973-8 (1993).
- [76] W.L. Taylor, M. Schneider und H. Baltes, "A NiFeMo Electroplating Bath", *Electrochemical and Solid State Letters* **2**, 624 (1999).
- [77] H.R. Khan und R. Petrikowki, "Anisotropic structural and magnetic properties", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **215-216**, 526-8 (2000).
- [78] J. Vaes, J. Fransaer und J.P. Celis, "The Role of Metal Hydroxides in NiFe Deposition", *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 3718 (2000).
- [79] N. Zech und D. Landolt, "The Influence of Boric Acid and Sulfate Ions on the Hydrogen Formation in Ni-Fe Plating Electrolytes", *Electrochimica Acta* **45**, 3461-71 (2000).
- [80] Y. Yamada, T. Suzuki, H. Kanazawa und J.C. Osterman, "The Origin of the Large Perpendicular Magnetic Anisotropy in Co₃Pt Alloy Thin Films", *Journal of Applied Physics* **85**, 5094-6 (1999).
- [81] S.H. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks und A. Moser, "Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices", *Science* **287**, 1989-92 (2000).
- [82] S. Stavroyiannis, I. Panagiotopoulos und D. Niarchos, J.A. Christodoulides, Y. Zhang, G.C. Hadjipanayis, "CoPt/Ag Nanocomposites for High Density Recording Media", *Applied Physics Letters* **73**, 3453-5 (1998).
- [83] J.M. Sanchez, J.L. Moran-Lopez, M.C. Cadeville, "Magnetic and Chemical Ordering in the NiPt and the CoPt Systems", *Material Research Society Conference Proceeding*, **71**, 6 (1991).
- [84] K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, S.F. Fischer, H. Kronmüller, J. Barthel, J. Kirschner, und U. Gösele, "Magnetic Properties of 100nm Nickel Nanowire Arrays Obtained from Ordered Porous Alumina Templates", *Material Research Society Conference Proceedings* **636**, D1.9.1-6 (2001).
- [85] P.E. Bradley und D. Landolt, "Pulse-Plating of Copper-Cobalt Alloys", *Electrochimica Acta* **45**, 1077-87 (1999).
- [86] C. Seberino und H. N. Bertram, "Micromagnetics of Long Ferromagnetic Particles", *IEEE Transactions on Magnetism* **MAG-33**, 3055-7 (1997).
- [87] R. Hertel, "Micromagnetic Simulations of Magnetostatically Coupled Nickel Nanowires", *Journal of Applied Physics* **90**, 5752-8 (2001)
- [88] A. Aharoni, "Introduction to the Theory of Ferromagnetism", Oxford University Press (1996).
- [89] G. Bertotti, "Hysteresis in Magnetism", Chestnut Hill, MA, Academic Press (1998).
- [90] B. D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", Reading, MA, Addison-Wesley (1972).
- [91] C. A. Ross, M. Hwang, M. Shima, J.Y. Cheng, M. Farhoud, T.A. Savas, H.I. Smith, W. Schwarzacher, F.M. Ross, M. Redjda, and F.B. Humphrey, "Micromagnetic Behavior of Electrodeposited Cylinder Arrays", *Physical Review B*, **65**, 144417 (2002).

- [92] E.C. Stoner, F.R.S. Wohlfarth und E.P. Wohlfarth. "A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys", *Transactions of The Royal Society, London Series*, **240**, 599 (1948).
- [93] L.S. Jacobs und C.P. Bean, "An Approach to Elongated Fine-Particle Magnets", *Physical Review* **B100**, 1060-7 (1953).
- [94] E.O. Samwel, P.R. Bissel und J.C. Lodder, "Internal Field Corrections in Perpendicular Columnar Structured Alumite Films", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **115**, 327-32 (1992).
- [95] T. Schweinboeck, "Raster-Hall-Mikroskopie", *Dissertation*, Universität Regensburg, Logos Verlag Berlin (2000).
- [96] T. Schrefl, J. Fidler, K. Kirk und J. Chapman, "Simulation of Magnetization Reversal in Polycrystalline Patterned Co Elements", *Journal of Applied Physics* **85**, 6169-71 (1999).
- [97] C. Seberino und H.N. Bertram, "Numerical Study of Hysteresis and Morphology in Elongated Tape Particles", *Journal of Applied Physics* **85**, 5543-5 (1999).
- [98] E. Samwel, "Magnetic Characterization of Recording Materials: Design, Instrumentation and Experimental Methods", *Dissertation*, Universität Twente, Niederlande (1995).
- [99] K. Nielsch, F. Müller, A.P. Li, und U. Gösele, "Uniform Nickel Deposition Into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition", *Advanced Materials* **12**, 582-6 (2000).
- [100] Model MPMS-Magnetic Property Measurement System Reference Manual Quantum Design, Inc. 11578 Sorrento Valley Road, Suite 30, San Diego, CA 92121 (1990).
- [101] M. Tinkharn und R.E. Krieger, "Introduction to Superconductivity", Pubnet (1980).
- [102] P. Grütter, H.J. Mamin und D. Rugar, "Magnetic Force Microscopy (MFM)", "Scanning Tunneling Microscopy II. Further Applications and Related Scanning Techniques", R. Wiesendanger und H.J. Güntherrodt (eds.) (Springer Series in Surface Science, Band 28), Springer Verlag, Berlin (1997).
- [103] A. Wadas, "Magnetic Force Microscopy", "Handbook of Microscopy", S. Amelinck u.a. (eds.), Applications in *Material Science, Solid State Physics and Chemistry*, Methoths II, VCH, Weinheim (1997).
- [104] M. Hwang, M.C. Abraham, T.A. Savas, H.I. Smith, R.J. Ram und C.A. Ross, "Magnetic Force Microscopy Study of Interactions in 100 nm Period Nanomagnet Arrays", *Journal of Applied Physics* **87**, 5108-10 (2000).
- [105] J. Meier, B. Doudin und J.P. Ansermet, "Magnetic Properties of Nanosized Wires", *Journal of Applied Physics* **79**, 6010-2 (1996).
- [106] L.C. Sampaio, E.H.C.P. Sinnecker, G.R.C. Cernicchiaro, M. Knobel, M. Vazquez und J. Velazquez, "Magnetic Microwires as Macrospins in a Long-Range Dipole-Dipole Interactions", *Physical Review* **B61**, 8976-83 (2000).
- [107] R.B. Wehrspohn, A.P. Li, K. Nielsch, F. Müller, W. Erfurth und U. Gösele, "Highly Ordered Alumina Films Pore Growth and Applications", *The Electrochemical Society Proceedings Series*, **PV 2000-4**, 271-82, Pennington, NJ (2000).
- [108] K. Ounadjela, R. Ferré, L. Louail, J. M. George, J.L. Maurice, L. Piraux und S. Dubois, "Magnetization Reversal in Cobalt and Nickelelectrodeposited Nanowires", *Journal of Applied Physics* **81**, 5455-7 (1997).
- [109] R.M. Metzger, V.V. Konovalov, M. Sun, T. Xu, G. Zangari, B. Xu, M. Benakli und W.D. Doyle, "Magnetic Nanowires in Hexagonally Ordered Pores of Alumina", *IEEE Transactions on Magnetics* **MAG-36**, 30-5 (2000).

- [110] M. Grimsditch, Y. Jaccard und I.K. Schuller, „Magnetic Anisotropies in Dot Arrays Shape Anisotropy Versus Coupling“, *Physical Review* **B58**, 11539-43 (1997).
- [111] A. Bauer, “Magnetometrie an ferromagnetischen Dot-Arrays“, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg (2000).
- [112] M. Hwang, M. Farhoud, Y. Hao, M. Walsh, T.A. Savas, H.I. Smith und C.A. Ross, “Major Hysteresis Loop Modeling of Two-Dimensional Arrays of Single Domain Particles“, *IEEE Transactions on Magnetics* **MAG-36**, 3173-5 (2000).
- [113] G. Zheng, M. Pardavi-Horvath und G. Vertesy, “Major Loop Reconstruction from Switching of Individual Particles“, *Journal of Applied Physics* **81**, 5591-3 (1997).
- [114] R. Ferré, K. Ounadjela, J.M. George, L. Piraux und S. Dubois, “Magnetization Processes in Nickel and Cobalt Electrodeposited Nanowires“, *Physical Review* **B56**, 14066-75 (1997).
- [115] U. Ebels, A. Radulescu, Y. Henry, L. Piraux und K. Ounadjela, “Spin Accumulation and Domain Wall Magnetoresistance in 35 nm Co Wires“, *Physical Review Letters* **84**, 983-6 (2000).
- [116] J.M. Garcia, A. Asenjo, M. Vazquez, P. Aranda und E. Ruiz-Hitzky, “Characterization of Cobalt Nanowires by Means of Force Microscopy“, *IEEE Transactions on Magnetics*, **MAG-36**, 2981-3 (2000).

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle all denen danken, die durch ihre Unterstützung zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Ulrich Gösele danke ich für die Annahme an sein Institut, für das allzeit freundliche und förderliche Arbeitsklima und für die vielen hilfreichen Diskussionen und Gespräche.

Dr. Ralf Wehrspohn bin ich für die federführende Betreuung meiner Arbeit, die innovative und kameradschaftliche Arbeitsatmosphäre in seiner Arbeitsgruppe dankbar, die mir sehr viel Entfaltungsmöglichkeiten in meiner wissenschaftlichen Arbeit gewährt hat.

Dr. Frank Müller möchte ich herzlich danken für die Einarbeitung in der Herstellung des geordneten porösen Aluminiumoxids und für das von ihm entwickelte Ätzprogramm zur Probenpräparation. Der Leistungsumfang des Programms ist noch immer unerschöpflich.

Herrn Prof. Helmut Kronmüller möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen, dass er mir mehrmals die magnetische Charakterisierung meiner Proben in seiner Arbeitsgruppe in Stuttgart ermöglichte. Außerdem danke ich ihm für die fundierte Hilfe bei der Analyse meiner magnetischen Messungen.

Frau Dr. Saskia Fischer gehört mein herzlichster Dank für die Einweisung in das SQUID-Magnetometer, für die hervorragende Betreuung bei den Messungen in Stuttgart, für ihre unerschöpfliche Diskussionsbereitschaft zum Magnetismus und das unübertroffene Stuttgarter Rahmenprogramm.

Herrn Prof. Jürgen Kirschner möchte ich für die gute Zusammenarbeit innerhalb unseres Institutes danken, die z.B. die Charakterisierung meiner Proben mit dem magnetischen Rasterkraftmikroskop durch Dr. Jochen Barthel ermöglicht hat. Außerdem hat mir Dr. Riccardo Hertel durch seine mikromagnetischen Simulationen über Nickel-Nanostäbe, viele Informationen geliefert, die für die Interpretation meiner experimentellen Daten grundlegend war.

Prof. Dieter Weiss und Dr. Thomas Schweinböck von der Universität Regensburg möchte ich danken, mir die Messung meiner Proben durch ein magnetisches Rasterkraftmikroskop unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfeldes ermöglicht zu haben.

Dr. Herbert Hofmeister möchte ich danken für die sehr gute Charakterisierung meiner Proben mittels der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie.

Frau Sigrid Hopfe und Frau Bärbel Lausch möchte ich außerordentlich danken, für die permanente Bereitschaft immer und immer wieder unzählige meiner Proben präparatorisch mit der „Ionenmühle“ bearbeitet zu haben und bei der häufigen Beschaffung sehr exotischer Chemikalien geholfen zu haben.

Besonderer Dank gehört den studentischen Hilfskräften Kathrin Schwirn, Susanne Arndt und Hanne Götz, die durch ihre vielfältigen Arbeiten zum Gelingen dieser Arbeit nicht unmaßgeblich beigetragen haben.

Innerhalb des Institutes möchte ich mich bei den Werkstätten, insbesondere bei Herrn Wille, für die Anfertigung mancher nicht ganz normgerecht gezeichneter Werkstücke bedanken. Mein weiterer Dank gilt Frau Kroder und Frau Amm von der Bildstelle. Auch für die Hilfe von Frau Doß und Herrn Erfurt bei der Rasterelektronenmikroskopie möchte ich mich herzlich bedanken.

Für das freundliche Klima und die schöne Zeit am MPI danke ich besonders meinen Kollegen Jinsub Choi, Guido Sauer, Jörg Schilling, Ulrike Rehn, Petra Göring, Cecile Jamois, Sven Matthias, Andreas Herbst, Stefan Schweitzer, Dr. Margit Zacharias, Johannes Heitmann, Steffen Huth, Yun Luo und den ehemaligen Kollegen Dr. Albert Birner, Dr. An-Ping Li, Dr. Sabine Pütter, Dr. Gertrud Kräuter, Dr. Andreas Plößl, Dr. Oliver Schneider und Dr. Uwe Kahler.

Besonderen Dank vor allem meiner Freundin Stephanie Zloch, denn durch ihre kritischen Denkanstöße und viele interessante Anregungen hat sie maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Lebenslauf

Persönliche Daten: Kornelius Nielsch
geb. am 9. November 1973 in Hamburg

1984-1986 Gymnasium Thomaeum in Kempen
1986-1990 Städtische Realschule Kempen
Abschluß: Mittlere Reife

Berufsausbildung:

8/1990-7/1993 Ausbildung zum Physikalisch-Technischen Assistenten an der
Höheren Berufsfachschule für Technik der Stadt Krefeld
Abschluß: Physikalisch-technischer Assistent und
Fachhochschulreife

Hochschulausbildung:

9/1993-9/1997 Studium der Physik an der Gerhard-Mercator-Universität
GH Duisburg
Schwerpunkte: Aerosolmeßtechnik, Allg. Festkörper- und
Halbleiterphysik

2/1997-7/1997 Diplomarbeit an der Universität Lund, Schweden
Thema der Diplomarbeit: „Erzeugung von halbleitenden Nano-
partikeln aus der Gasphase und deren physikalische
Charakterisierung „
Abschluß: Diplom-Physikingenieur

seit 10/1997 Doktorarbeit in Physik am Max-Planck-Institut Halle,
Thema: „Hochgeordnete ferromagnetische
Nanostabensembles - Elektrochemische Herstellung
und magnetische Charakterisierung“

1/2002 Erfolgreich bestandene Diplomfachprüfung in
Theoretischer Physik

2/2002 Antrag auf Eröffnung des Promotionsverfahren

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- 1) K. Nielsch, „Ising-Type Simulations of the Major Hysteresis Loop for High Aspect Ratio Nanowire Arrays“, in Vorbereitung (2002).
- 2) K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, S.F. Fischer, H. Kronmüller, J. Barthel, J. Kirschner, T. Schweinboeck, D. Weiss und U. Gösele, „High Density Hexagonal Nickel Nanowire Arrays with 65 and 100 nm-Periods“, *Material Research Society Symposium Proceedings* **705**, Y9.3.1 (2002).
- 3) J. Choi, J. Schilling, K. Nielsch, R. Hillebrand, M. Reiche, R.B. Wehrspohn und U. Gösele, „Large-area porous alumina photonic crystals via imprint method“, eingereicht bei *Material Research Society Symposium Proceedings* (2002).
- 4) K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R.B. Wehrspohn und U. Gösele, „Self-ordering regimes of porous alumina: the 10% porosity-rule“, eingereicht bei *Nanoletters* (2002).
- 5) J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R. B. Wehrspohn und U. Gösele, „Fabrication of mono-domain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp“, eingereicht bei *Applied Physics Letters* (2002).
- 6) G. Sauer, G. Brehm, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn und S. Schneider, „Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) on Highly Ordered Arrays of Monodisperse Silver Nanowires“, eingereicht bei *Journal of the American Chemical Society* (2002).
- 7) M. Steinhart, J.H. Wendorff, A. Greiner, R.B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi und U. Gösele, „Polymer Nanotubes by Wetting of Porous Templates“, eingereicht bei *Advanced Materials* (2002).
- 8) K. Nielsch, R. Hertel, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S.F. Fischer, H. Kronmüller, T. Schweinböck und D. Weiss, „Switching Behaviour of Single Nanowires inside Dense Nickel Nanowire Arrays“, eingereicht bei *IEEE Transactions on Magnetics* (2002).
- 9) H. Forster, T. Schrefl, J. Fidler, K. Nielsch, H. Hofmeister, S.F. Fischer und H. Kronmüller, „Magnetization Reversal in Granular Nanowires“, eingereicht bei *IEEE Transactions on Magnetics* (2002).
- 10) Z.K. Wang, M.H. Kuok, S.C. Ng, H.J. Fan, D.J. Lockwood, M.G. Cottam, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn und U. Gösele: „Spin Wave Quantization in Ferromagnetic Nickel Nanowires“, eingereicht bei *Physical Review Letters* (2002).
- 11) K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, S.F. Fischer, H. Kronmüller, T. Schweinböck, D. Weiss und U. Gösele: „High Density Hexagonal Nickel Nanowire Array“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, im Druck (April 2002).
- 12) G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, F. Müller und U. Gösele: „Highly-Ordered Monocrystalline Silver Nanowire Arrays“, *Journal of Applied Physics* **91**, 3243 (2002).
- 13) K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S.F. Fischer und H. Kronmüller: „Hexagonally Ordered 100 nm Period Nickel Nanowire Arrays“, *Applied Physics Letters* **79**, 1360 (2001).
- 14) K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, S.F. Fischer, H. Kronmüller, J. Barthel, J. Kirschner und U. Gösele: „Magnetic Properties of 100 nm Nickel Nanowire Arrays Obtained from Ordered Porous Alumina Templates“, *Material Research Society Symposium Proceedings* **636**, D1.9.1 (2001).

- 15) Z.K. Wang, M.H. Kuok, S.C. Ng, H.J. Fan, D.J. Lockwood, K.Niensch und R.B. Wehrspohn: „Magnetic and Acoustic Excitations of Confined Nickel Nanowires“, *Materials Physics and Mechanics* **4**, 22 (2001).
- 16) R.B. Wehrspohn, A. Birner, F. Müller, K. Niensch, J. Schilling und U. Gösele: „Electrochemically-Prepared Highly-Ordered High-Aspect-Ratio Pore Arrays“, *Pits and Pores*: P. Schmuki, D.J. Lockwood, Y.H. Ogata und H.S. Isaacs (eds.), **PV-2000-25**, *Electrochemical Society Proceedings*, Pennington, 168 (2000).
- 17) K. Niensch, F. Müller, G. Liu, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, S.F. Fischer and H. Kronmüller: „Magnetic Nanowire Arrays Obtained by Electrodeposition in Ordered Alumina Templates“, *ULSI Fabrication III*: P.C. Andricacos, P.C. Searson, C. Reidsema-Simpson, P. Allongue, J.L. Stickney und G.M. Oleszek (eds.), **PV-2000-8**, *Electrochemical Society Proceedings*, Pennington, im Druck (2000).
- 18) R.B. Wehrspohn, A.P. Li, K. Niensch, F. Müller, W. Erfurth und U. Gösele: „Highly-Ordered Alumina Films: Pore Growth and Applications“, *Oxide Films*: K.R. Hebert, R.S. Lillard und B.R. Mac Dougall (eds.), **PV-2000-4**, *Electrochemical Society Proceedings*, Pennington, 271 (2000).
- 19) K. Niensch, F. Müller, A.P. Li und U. Gösele: „Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition“, *Advanced Materials* **12**, 582 (2000).
- 20) A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Niensch und U. Gösele: „Polycrystalline Nanopore Arrays with Hexagonal Ordering on Aluminum“, *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces & Films* **17**, 1428 (1999).
- 21) A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Niensch und U. Gösele: „Fabrication and Micro-Structuring of Hexagonally Ordered Two-Dimensional Nanopore Arrays in Anodic Alumina“, *Advanced Materials* **11**, 483 (1999).
- 22) A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Niensch und U. Gösele: „Hexagonal Pore Arrays with 50-420 nm Interpore Distance Formed by Self-Organisation in Anodic Alumina“, *Journal of Applied Physics* **84**, 6023 (1998).
- 23) K. Deppert, K. Niensch, M.H. Magnusson, F.E. Kruis und H. Fissan: „Feasibility Study of Nanoparticle Synthesis from Powders of Compounds with Incongruent Sublimation Behaviour by the Evaporation/Condensation Method“, *Nanostructured Materials* **10**, 565 (1998).
- 24) F.E. Kruis, K. Niensch, H. Fissan, B. Rellinghaus und E.F. Wassermann: „Preparation of Size-Classified PbS Nanoparticles in the Gas Phase“, *Applied Physics Letters* **73**, 547 (1998).
- 25) W. Prost, F.E. Kruis, F. Otten, K. Niensch, B. Rellinghaus U. Auer, A. Peled, E.F. Wassermann, H. Fissan und F.J. Tegude: „Monodisperse Aerosol Particle Deposition - Prospects for Nanoelectronics“, *Microelectronic Engineering* **42**, 535 (1998).
- 26) K. Niensch, K. Deppert, M.H. Magnusson, G. Dumpich, F.E. Kruis und H. Fissan: „Formation of Ultrafine Particles from Powders of Compounds with Incongruent Sublimation Behaviour“, *Journal of Aerosol Science* **28**, S495 (1997).
- 27) F.E. Kruis, K. Niensch, H. Mühlbauer, B. Rellinghaus und H. Fissan, „Synthesis of Nanosized Lead Sulfide Particles“, *Journal of Aerosol Science* **28**, S755 (1997).

Patente

- 1) M. Steinhart, J.H. Wendorff, K. Nielsch und R.B. Wehrspohn, "Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern", eingereicht am 11.3.2002 beim Deutschen Patentamt.
- 2) J. Choi, K Nielsch, R.B. Wehrspohn, M Reiche, M Alexe und U. Gösele, "Verfahren zur Erzeugung von porösen Materialien mit periodischer Porenanordnung", eingereicht am 25.02.2002 beim Deutschen Patentamt.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel zur Erstellung meiner Dissertation verwendet habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Kornelius Nielsch

Halle (Saale), den 12. Februar 2002