

**Präparation magnetischer  
Nanostäbe durch  
Templatverfahren und  
Untersuchung ihrer Mikrostruktur  
und magnetischen Eigenschaften**

**Diplomarbeit**

zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Physikers  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II  
- Physik und Mechatronik -  
der Universität des Saarlandes

von  
Florian Krämer

Saarbrücken, 2011





Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Saarbrücken, den 25.2.2011

Florian Benjamin Krämer



**„Physics is like sex. Sure, it may give some practical results, but that’s not why we do it.“**

R. Feynman



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Probenherstellung</b>	<b>5</b>
2.1. Klassische Templatsynthese . . . . .	6
2.1.1. Eloxalverfahren . . . . .	6
2.1.2. Porenbildung . . . . .	8
2.1.3. Zweistufige Anodisierung . . . . .	10
2.1.4. Abdünnen des Barrierenoxids . . . . .	11
2.1.5. Aufweiten der Poren . . . . .	12
2.1.6. Stromgepulste Abscheidung . . . . .	13
2.1.7. Herauslösen der Stäbe aus der Oxidmatrix . . . . .	15
2.1.8. Praktische Durchführung des klassischen Templatverfahrens . . . . .	15
2.2. Das DC-Verfahren . . . . .	19
2.2.1. Elektropolitur von Aluminium . . . . .	20
2.2.2. Ablösung der Oxidschicht durch Spannungsumkehr . . . . .	22
2.2.3. Auflösung des Barrierenoxids . . . . .	27
2.2.4. Aufspütern einer Elektrode auf die Aluminiumoxidmembran und Befüllung der Poren mit Nickel . . . . .	30
2.2.5. Praktische Durchführung des DC-Verfahrens . . . . .	32
2.3. Herstellung eines Teppichs aus Nanostäben . . . . .	34
<b>3. Experimentelle Methoden</b>	<b>39</b>
3.1. Rasterelektronenmikroskop . . . . .	39
3.2. Transmissionselektronenmikroskop . . . . .	40
3.3. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) . . . . .	43
<b>4. Theorie des Magnetismus</b>	<b>45</b>
4.1. Der Magnetismus und seine physikalischen Größen . . . . .	45

4.2. Ferromagnetismus . . . . .	48
4.2.1. Eindomänenteilchen . . . . .	49
4.3. Das Stoner-Wohlfarth-Modell . . . . .	51
4.3.1. Kohärente Rotation: Magnetisierungs- umkehr im Rahmen des Stoner-Wohlfarth-Modells . . . . .	56
4.3.2. Remanenz von Ensembles aus Stoner-Wohlfarth-Teilchen . . .	61
4.3.3. Switchingfelddistribution . . . . .	63
4.3.4. Bestimmung der Formanisotropiekonstante . . . . .	64
4.4. Abweichungen vom Stoner-Wohlfarth-Verhalten . . . . .	65
4.4.1. Curling Mode: Der inkohärente Magnetisierungs- umkehrprozess . . . . .	66
4.4.2. Störungen der Teilchenform . . . . .	67
4.4.3. Wechselwirkende Teilchen . . . . .	68
<b>5. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>71</b>
5.1. Charakterisierung von „klassisch synthetisierten“ befüllten Templaten . . . . .	71
5.1.1. TEM-Untersuchung der Struktureigenschaften der Stäbe . . .	71
5.1.2. Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der befüllten Template . . . . .	75
5.2. Magnetische Eigenschaften anisotroper Ferrogele . . . . .	80
5.2.1. Switchingfelddistribution der Stäbe . . . . .	83
5.2.2. Formanisotropiekonstante der Stäbe . . . . .	85
5.3. Anlassbehandlung der Stäbe . . . . .	88
5.4. Charakterisierung der „DC-Stäbe“ . . . . .	90
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>93</b>
<b>7. Ausblick</b>	<b>97</b>
<b>A. Messung der Rauheit von elektrolytiertem Aluminium</b>	<b>99</b>
<b>B. Transparenz der Aluminiumoxidmembran in Abhängigkeit ihrer             Benetzung</b>	<b>103</b>
<b>C. Aufweiten der konisch zulaufenden Porenkanäle</b>	<b>105</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>113</b>
<b>Index</b>	<b>119</b>

# 1. Einleitung

Ein aktuelles Gebiet der Grundlagenforschung befasst sich mit dem Verhalten von Materie auf der Nanometerskala. Unterschreiten oder kreuzen Längenskalen, die für bestimmte Eigenschaften charakteristisch sind, Längenskalen der äußeren Abmessung oder der inneren Struktur, so ist mit ganz neuartigen Phänomenen zu rechnen. Viele dieser charakteristischen Längenskalen befinden sich im Nanometerbereich. Daher ist die Nanophysik ein sehr interessantes Forschungsgebiet.

Auch der Magnetismus von Festkörpern ist in großem Umfang ein Phänomen der Nanostrukturierung [1]. Die wissenschaftliche und technologische Bedeutung magnetischer Nanostrukturen hat drei Hauptgründe:

- Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen mit bestimmten physikalischen Eigenschaften. Die Palette reicht von natürlich auftretenden Nanomagneten über einfach zu synthetisierenden Bulk-Nanokompositen bis hin zu anspruchsvollen künstlichen Nanostrukturen.
- Die Einbeziehung von Effekten auf der Nanoskala kann zur Erklärung und Verbesserung der Eigenschaften moderner magnetischer Werkstoffe genutzt werden.
- Der Nanomagnetismus kann Grundlage neuer Technologien sein. Dies ist z.B. beim GMR-Effekt, welcher Grundlage moderner Festplatten ist, der Fall.

Ein natürlich auftretendes biomagnetisches Phänomen sind Magnetitnanopartikel ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), die in Bakterien, Weichtieren, Insekten und höheren Tieren zu finden sind. Ähnliche Partikel wurden im Gehirn von Bienen, Thunfischen und Tauben gefunden [2]. Eine mögliche zukünftige Anwendung sind medizinisch nutzbare auf Nanopartikeln basierende Ferrofluide. Geführt durch ein Magnetfeld könnten sie lokal hohe Dosen von Medikamenten freisetzen (u.a. zur Krebsbehandlung) [3].

Magnetische Nanomaterialien sind heute bereits in vielen Anwendungen zu finden

## 1. Einleitung

und sind beispielsweise als Grundlage magnetischer Datenträger aus unserem heutigen Alltag kaum noch wegzudenken. Bei kommerziellen Dünnschichtfestplatten wird eine Informationseinheit über viele auf der Datenträgeroberfläche liegende ferromagnetische Kristallite verteilt gespeichert. Hierbei liegt der Magnetisierungsvektor in der Ebene. Durch Verringerung der Kristallitgröße kann die Speicherdichte erhöht werden. Jedoch werden Ferromagnete unterhalb einer kritischen Korngröße superparamagnetisch und damit bezüglich einer dauerhaften Magnetisierung instabil. Für die magnetische Relaxationszeit gilt

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_A V}{k_B T}\right). \quad (1.1)$$

Hierbei ist  $K_A$  die Anisotropiekonstante,  $V$  das Volumen des magnetischen Partikels,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die absolute Temperatur sowie  $\tau_0$  eine charakteristische Zeit, für die üblicherweise ein Wert von  $\tau_0 \approx 10^{-10} - 10^{-12}$  1/s angenommen wird. Setzt man in Gleichung (1.1) die entsprechenden Werte für eine Nickelkugel mit 35 nm Durchmesser ein und legt als Anisotropie die Kristallanisotropie zu Grunde, so erhält man eine Relaxationszeit von etwa einer Sekunde [4]. Die Speicherung von Daten über lange Zeiträume ist somit nicht gewährleistet. Durch Anordnung nanometergroßer eindomäniger Ferromagneten mit großer Formanisotropiekonstante in einem zweidimensionalen Gitter könnte die Speicherdichte im Vergleich zur bisherigen Methode erhöht werden. Indem man die Magnetisierungsrichtung der Magnete senkrecht zur Oberfläche orientiert wäre es außerdem möglich, die benötigte Fläche zu minimieren. Dies könnte z.B. dadurch realisiert werden, dass man mit zylinderförmigen Ferromagneten arbeitet, deren Achse senkrecht zur Ebene orientiert ist. Aufgrund ihrer Form kann sich die Magnetisierung nur entlang der Stabachse ausrichten. Das hohe Anwendungspotenzial solcher Strukturen hat eine intuitive Erforschung magnetischer Nanostäbe initiiert.

Die Arbeitsgruppe von Prof. R. Birringer beschäftigt sich bereits seit einigen Jahren mit nanometergroßen eindomänigen zylinderförmigen Partikeln. Diese werden als Sonde zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften von Hydrogelen genutzt [5]. Hierbei wird durch Anlegen eines externen Magnetfeldes ein Drehmoment auf die magnetischen Stäbe ausgeübt. Dieses führt einerseits dazu, dass sich der Magnetisierungsvektor gegen die Anisotropieenergie aus der Stabachse herausdreht und andererseits dazu, dass der Stab selbst in der Gelmatrix um einen gewissen Winkel rotiert, der umso größer ist, je weicher die Gelmatrix ist. Durch Bestimmung der feldabhängigen Drehwinkel lassen sich Aussagen über die elastischen Eigenschaften



der Matrix ableiten. Hierbei ist es wichtig, dass der Stab durch das angelegte laterale Magnetfeld nicht irreversibel ummagnetisiert wird, und es ist wünschenswert, dass sich der Magnetisierungsvektor möglichst wenig aus der Stabachse herausdreht. Daher ist es von Vorteil, wenn die Stäbe möglichst hohe magnetische Formanisotropie und Koerzitivfeldstärke aufweisen. Bisherige Messungen zeigten jedoch, dass insbesondere die Koerzitivität immer weit unter dem durch das Stoner-Wohlfarth-Modell vorgegebene oberen Limit liegen.

Ziel dieser Arbeit war es, die Koerzitivfeldstärke durch Anpassen der Prozessparameter während der Probenpräparation zu erhöhen. Hierzu wird ein etabliertes Verfahren zur Synthese von Nickel-Nanostäben verfeinert sowie erstmals ein neues Verfahren erprobt.

In Kapitel 2.1 wird die Synthese der Stäbe beschrieben. Sie basiert auf einem bottom-up-Verfahren, bei welchem Nickel elektrochemisch in ein selbstorganisiert gewachsenes poröses Templat aus Aluminiumoxid stromgepulst abgeschieden wird [6]. Durch Variationen der Templatherstellungparameter kann die Mikrostruktur und die Qualität der Stäbe beeinflusst werden. Diese Faktoren haben wiederum Einfluss auf die magnetische Koerzitivität der Stäbe.

In Kapitel 2.2 wird ein weiteres, ebenfalls templatbasiertes, Verfahren entwickelt, bei dem die Befüllung der Poren nicht mehr stromgepulst erfolgen muss, sondern das Anlegen einer Gleichspannung genügt. Dies stellt eine besondere Herausforderung dar, denn die Poren des Templats sind eigentlich auf einer Seite mit einem elektrisch nichtleitenden Oxid verschlossen. Diese neue Art der Porenbefüllung könnte einen starken Einfluss auf die Mikrostruktur der Stäbe haben und ihre magnetischen Charakteristika verändern. In der Literatur gibt es Hinweise, dass sogar einkristalline Stäbe zu erwarten sind [7]. Das Synthesekapitel wird mit der Beschreibung einer Methode zur Herstellung eines Teppichs aus hexagonal angeordneten Nanostäben mit sehr geringer Höhenverteilung abgeschlossen (Kapitel 2.3).

Der Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und magnetischen Eigenschaften wird mit Hilfe von Elektronenmikroskopie und statischen Magnetisierungsmessungen untersucht. Diese Methoden werden in Kapitel 3 beschrieben.

Die experimentellen Befunde werden mit dem oben erwähnten theoretischen Modell von Stoner und Wohlfarth verglichen, welches den Magnetismus eines Ensembles eindomäniger ferromagnetischer Partikel mit Hilfe delokalisierte kohärenter Magnetisierungsumkehr beschreibt. Dieses Modell sowie einige Abweichungen davon werden in Kapitel 4 diskutiert.

## *1. Einleitung*

Die experimentell gewonnenen Ergebnisse und deren Diskussion behandelt Kapitel 5. Dort werden insbesondere Diskrepanzen zu dem Stoner-Wohlfarth-Modell bezüglich der Koerzitivität aufgezeigt und erklärt. Dies geschieht durch Bestimmung der Formanisotropiekonstante der Stäbe sowie der Charakterisierung ihres Magnetisierungs-umkehrverhaltens mit Hilfe der Switchingfelddistribution. Zu diesem Zweck werden die Stäbe sowohl dicht gepackt im Templat stehend als auch befreit von gegenseitigen dipolaren Wechselwirkungen als magnetische Phase eines anisotropen Ferrogels untersucht. Als praktisches Ergebnis dieser Arbeit erhält man optimierte Syntheseparameter, um Stäbe mit möglichst hoher Koerzitivität herzustellen.

Zuletzt werden die gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst (Kapitel 6) und ein Ausblick auf die Fortführung der durchgeführten Untersuchungen (Kapitel 7) gegeben.

## 2. Probenherstellung

Zur Herstellung einkomponentiger ferromagnetischer Nickel-Nanostäbe wird eine mehrstufige templatbasierte Synthese verwendet. Ausgangsmaterial ist ein hochreines Aluminiumblech, auf welchem mittels einer zweistufigen Anodisierung geordnete nanoporöse Aluminiumoxidschichten synthetisiert werden. Diese Template können nach einigen Präparationsschritten durch eine stromgepulste elektrochemische Abscheidung mit Nickel befüllt werden. Dieses Verfahren wird zu Anfang vorgestellt und soll im Folgenden als „klassische Templatsynthese“ bezeichnet werden.

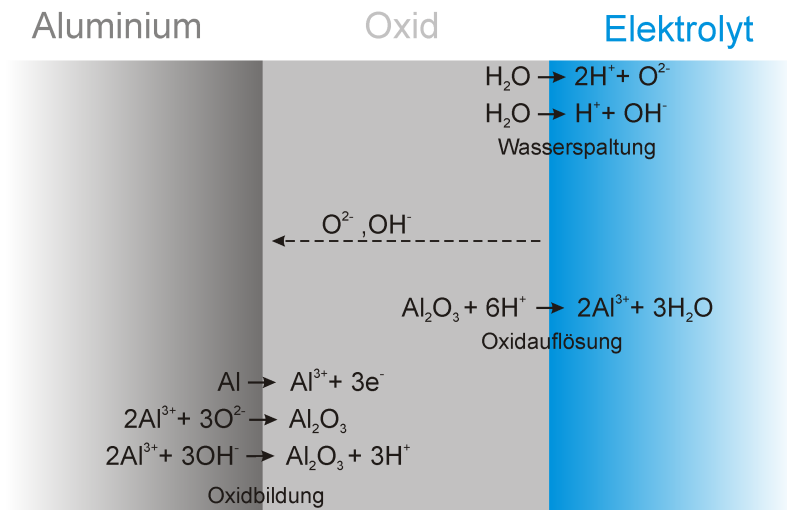
Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde ein Verfahren realisiert, bei dem die Aluminiumoxidschicht vom Aluminiumblech abgelöst, auf einen neuen Träger aufgebracht und dann elektrochemisch mit Gleichspannung befüllt wird. Dieses Verfahren wird im Folgenden „DC-Verfahren“ (engl. **d**irect **c**urrent = Gleichspannung) genannt und wurde durchgeführt, um zu untersuchen, ob sich durch diese Methode die Kristallstruktur bzw. die magnetischen Eigenschaften der Stäbe im Vergleich zur klassischen Templatsynthese ändern.

Bei beiden Verfahren stehen die Stäbchen zunächst fest in einer Oxidmatrix, aus der sie durch selektive Auflösung des Oxids befreit und anschließend charakterisiert werden können.

## 2.1. Klassische Templatsynthese

### 2.1.1. Eloxalverfahren

Aluminium bildet an Luft eine passivierende Oxidschicht mit einer Dicke von wenigen Nanometern. Schaltet man eine Aluminiumfolie in einer elektrochemischen Zelle als Anode, können wesentlich dickere Oxidschichten erreicht werden. Dieser Anodisierungsvorgang ist als Eloxalverfahren (**e**lektrolytische **O**xidation von **A**luminium) bekannt. Wegen der hohen Leitfähigkeit der verwendeten Elektrolyte fällt fast die gesamte Spannung an der Oxidschicht ab. Es bildet sich ein elektrisches Feld aus, aufgrund dessen Ionen durch das Oxid diffundieren können und eine weitere Oxidation möglich ist. Im Detail laufen folgende chemische Reaktionen ab (Abb. 2.1). An

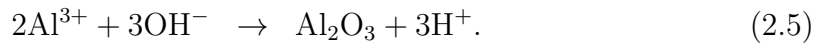


**Abbildung 2.1.:** Schematische Darstellung der chemischen Reaktionen an den Grenzflächen Aluminium/Aluminiumoxid und Aluminiumoxid/Elektrolyt beim Eloxalverfahren.

der Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und dem Aluminiumoxid wird Wasser gespalten:

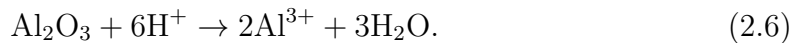


Die so entstandenen Sauerstoff- und Hydroxid-Ionen driften wegen des elektrischen Feldes durch die Oxidschicht zur Aluminium/Aluminiumoxid-Grenzfläche, wo sie mit Aluminiumionen zu Aluminiumoxid reagieren:



Hierbei diffundiert auch ein gewisser Teil der Aluminiumionen durch die Oxidschicht in den Elektrolyten [8]. Greift der Elektrolyt das Oxid nicht an (z.B. Essigsäure), so entsteht eine homogene Oxidschicht begrenzter Dicke. Ursache für diese Begrenzung ist die Tatsache, dass das elektrische Feld innerhalb der Oxidschicht mit steigender Schichtdicke so lange abnimmt, bis die Ionendiffusion schließlich zum Erliegen kommt und keine weitere Oxidbildung mehr stattfindet.

Verwendet man jedoch einen Elektrolyten, bei dem zeitgleich zur Oxidbildung zusätzlich eine Oxidauflösung stattfindet, ist folgende Reaktion mitzubedenken:



Das Reaktionsgleichgewicht zwischen Oxidbildung und Oxidauflösung hängt nun vom Elektrodenpotential an der Anode ab [10], welches durch die Nernstgleichung

$$E_{Al} = E_0 + \frac{RT}{z_e F} \cdot \ln \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right). \quad (2.7)$$

beschrieben wird. Hierbei ist  $E_0$  das Standardelektrodenpotential,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $z_e$  die Anzahl der übertragenen Elektronen,  $F$  die Faraday-Konstante,  $a_{ox}$  die Aktivität der Protonen und  $a_{red}$  die Aktivität des Wassers.

Das Elektrodenpotential kann durch Umformung und Einsetzen entsprechender Werte auch als

$$E_{Al} = -1.550 - 0.0591 \text{ pH} \quad (2.8)$$

geschrieben werden. Dies erklärt, dass die Reaktion an der Anode (Al) thermodynamisch vom pH-Wert abhängt, welcher durch den Elektrolyten und die Temperatur bestimmt ist.

Verwendet man einen Elektrolyten, bei welchem das Oxid schneller aufgelöst als gebildet wird, so findet Elektropolitur statt (Kapitel 2.2.1).

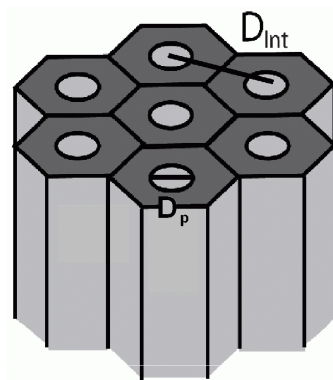
Um ein Wachsen der Oxidschicht zu gewährleisten, muss die Oxidbildung (Reaktion

## 2. Probenherstellung

(2.4) und (2.5)) schneller als die Oxidauflösung (Reaktion (2.6)) ablaufen. In diesem Fall kann eine poröse Oxidschicht entstehen, wie im nächsten Kapitel beschrieben wird.

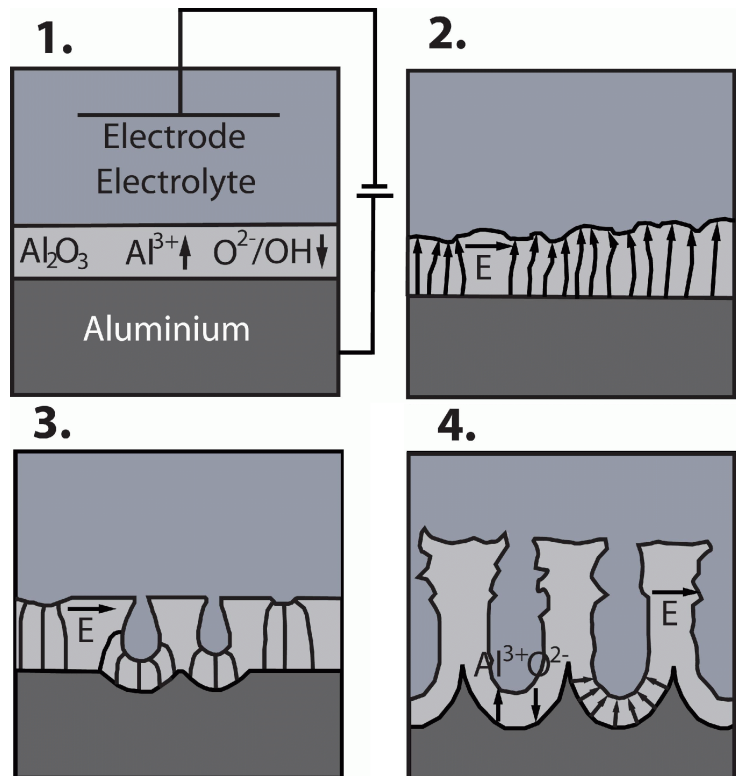
### 2.1.2. Porenbildung

Die Porenbildung kann durch den Prozess der sogenannten feldinduzierten Auflösung des Oxids erklärt und in vier Regime unterteilt werden. Diese sind in Abb. 2.3 schematisch dargestellt und können auch am Verlauf des Anodisierungsstroms identifiziert werden (Abb. 2.4).



**Abbildung 2.2.:** Aufbau des Oxids aus hexagonalen Zellen, in deren Zentrum sich eine zylindrische Pore befindet. Der Porendurchmesser wird mit  $D_p$  und der Center-to-Center-Abstand der Kanalmitten mit  $D_{Int}$  bezeichnet.

1. Regime: Aufgrund der angelegten Spannung wächst eine kompakte Oxidschicht, deren zunehmende Dicke zu einem exponentiellen Abfall des Stromes führt.
2. Regime: Kurz bevor kein Strom mehr fließt, führen zufällige Fluktuationen in der Oxidschicht zur lokalen Bündelung der elektrischen Feldlinien. Folglich wird lokal vermehrt Wasser gespalten, was wiederum zu einer erhöhten Konzentration der  $H^+$ -Ionen und somit zu vermehrter Oxidauflösung führt. Die Oxidauflösung wird dominant und es entstehen ungeordnet Mulden auf der Oxidoberfläche.
3. Regime: Am Muldenboden wiederum werden die Feldlinien noch mehr konzentriert, weshalb das Oxid noch stärker aufgelöst wird. Ab einer gewissen Dicke



**Abbildung 2.3.:** Schematische Darstellung der vier Regime beim Wachstum von porösem Aluminiumoxid (siehe Text, aus [6]).

## 2. Probenherstellung

ist ein Ionendrift wieder möglich, der Strom steigt an und das Oxidwachstum setzt wieder ein. Die Muldenböden werden zu Porenkeimen und das eigentliche Porenwachstum beginnt.

4. Regime: Da nur an den Böden dieser Keime das Oxid dünn genug ist, um einen feldinduzierten Drift der Ionen zu ermöglichen, findet nur dort eine Oxidbildung statt. Folglich steigt der Strom so lange an, bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Oxidbildung und Oxidauflösung einstellt. Dies bedeutet auch, dass die Schichtdicke des Oxids am Porenboden, dem sogenannten Barrierenoxid, konstante Werte annimmt.

Bei der Umwandlung von Aluminium zu Aluminiumoxid findet aufgrund der höheren Dichte des Aluminiums im Vergleich zu der des Aluminiumoxids eine Volumenzunahme<sup>1</sup> statt, welche zu mechanischen Spannungen im Oxid führt. Um diese Spannungen zu minimieren, ordnen sich die zunächst unregelmäßig gewachsenen Poren nach und nach an der Wachstumsfront hexagonal an.

K. Nielsch fand folgenden empirischen Zusammenhang zwischen dem mittleren Porenabstand  $D_{Int}$  und der Anodisierungsspannung  $U_{ox}$  (Abb. 2.2) [6]:

$$D_{Int} = 2,5 \cdot U_{ox} \frac{\text{nm}}{\text{V}}. \quad (2.9)$$

Nachdem sich also bei einer ersten Anodisierung nach und nach eine geordnete Porenstruktur an der Wachstumsfront gebildet hat, erhält man insgesamt eine inhomogene Oxidschicht, welche von einer diffusen Porenstruktur an der Grenzfläche zum Elektrolyten zu einer geordneten Porenstruktur an der Wachstumsfront übergeht (Abb. 2.4). Wünschenswert wäre jedoch eine durchgehend geordnete Oxidschicht. Masuda und Fukuda schlugen zur Lösung dieses Problems eine zweistufige Anodisierung vor [11], die im Folgenden dargestellt wird.

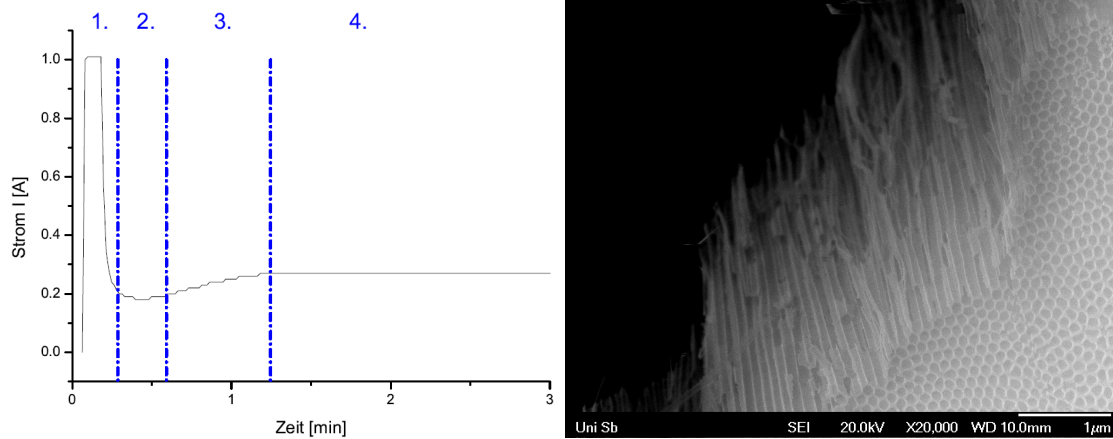
### 2.1.3. Zweistufige Anodisierung

Zuerst findet eine erste, langandauernde Anodisierung statt, bei der gut geordnete Poren an der Wachstumsfront entstehen. Dann löst man selektiv das gesamte Oxid

---

<sup>1</sup>Bei selbstorganisiertem Porenwachstum beträgt der Volumenausdehnungskoeffizient  $\xi \approx 1.4$ . Im Idealfall einer Oxidation einer dünnen Aluminiumschicht gilt  $\xi \approx 2$ . Dies bedeutet, dass 30% der Aluminiumionen in Lösung gehen, es in der Summe aber dennoch zu einer Volumenzunahme kommt [6].





**Abbildung 2.4.:** Links: Stromverlauf während einer ersten Anodisierung eines Aluminiumblechs. Die Unterteilung des Graphen entspricht den vier im Text beschriebenen Wachstumsregimen. Rechts: REM-Aufnahme der Bruchkante einer Aluminiumoxidschicht, welche bei 50 V in Oxalsäure anodisiert wurde. Man erkennt deutlich den Übergang vom ungeordneten zum geordnetem Porenwachstum.

chemisch auf. Es verbleiben Mulden an der Aluminiumoberfläche, die im Gegensatz zu den zufälligen Mulden zu Beginn der ersten Anodisierung bereits hexagonal angeordnet sind.

Führt man nun eine zweite Anodisierung bei gleicher Temperatur, Säurekonzentration und Spannung durch, so dienen diese geordneten Mulden als Keime für ein von Anfang an geordnetes Porenwachstum.

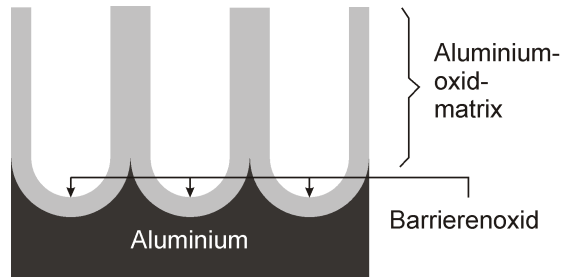
Die auf diese Weise entstandenen Porenkanäle werden mit einem Metall befüllt.

#### 2.1.4. Abdünnen des Barrierenoxids

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass das Oxid aus zwei Teilen besteht: einem porösen Teil, dessen Dicke von der Anodisierungsdauer abhängt und einem geschlossenen Teil, dem sogenannten **Barrierenoxid**, dessen Dicke von der Anodisierungsspannung bestimmt wird (Abb. 2.5).

Um ein elektrochemisches Abscheiden von Metall in die Poren zu ermöglichen, muss eine Probe mit möglichst dünnem Barrierenoxid am Porenboden hergestellt werden. Zu diesem Zweck wird am Ende der zweiten Anodisierung das Templat in der elek-

## 2. Probenherstellung



**Abbildung 2.5.:** Nach der zweiten Anodisierung ist eine geordnete Aluminiumoxidmatrix in das Aluminium hineingewachsen. Das Barrierenoxid trennt die Oxidmatrix von der Aluminiumfolie, verschließt die Poren auf einer Seite und verhindert einen direkten Kontakt des Elektrolyten mit der Aluminiumfolie.

trochemischen Zelle belassen und das Barrierenoxid durch sukzessive Verringerung der Anodisierungsspannung abgedünnt.

Nach der von Nielsch gefundenen empirischen Formel für die Dicke des Barrierenoxids

$$d_{ox} = \sigma \cdot U_{ox}, \quad (2.10)$$

mit dem von der verwendeten Säure abhängigen Proportionalitätsfaktor  $\sigma$  ist das Barrierenoxid bei geringerer Anodierungsspannung  $U_{ox}$  dünner [6].

Allerdings ist nach Formel (2.9) auch der Porenabstand proportional zur Anodisierungsspannung, sodass während des Abdünnens aufgrund des weiteren Ionendriffs das Oxid mit veränderter Porenflächendichte weiterwächst. Dies kann dazu führen, dass sich die Poren an der Wachstumsfront aufspalten und sich Sekundär- und bei weiterer Verringerung der Spannung Tertiärporen bilden. Diese sogenannten Dendriten stellen eine Abweichung von der idealen Zylindergeometrie dar und sind daher unerwünscht. Eine weitere Abweichung vom idealen Zylinder ist durch die rauen Porenwände gegeben, die durch das Aufweiten der Poren geglättet werden können.

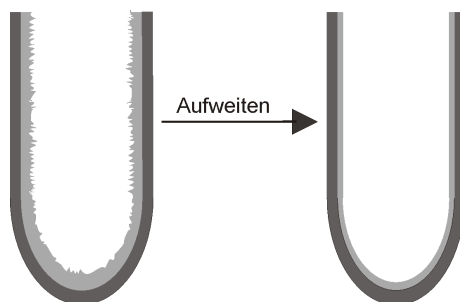
### 2.1.5. Aufweiten der Poren

Thompson und Wood [9] fanden heraus, dass die Poren aus zwei verschiedenen Schichten unterschiedlicher Typen von Aluminiumoxid aufgebaut sind. Eine Schicht aus reinem Aluminiumoxid bildet die hexagonale Bienenwabenstruktur. Zwischen diesem hexagonalen Grundaufbau und der zylindrischen Pore im Zentrum befindet

sich durch den Elektrolyten kontaminiertes Aluminiumoxid, welches wahrscheinlich von festem Material außen zu gelartigem Material weiter innen variiert. Diese Duplex-Struktur des Oxids ist je nach verwendetem Elektrolyt stärker oder schwächer ausgeprägt.

Die anionenkontaminierten inneren Wände weisen starke Inhomogenitäten und Unregelmäßigkeiten, insbesondere an der Grenzfläche zum Elektrolyten auf, was später zu Stabinhomogenitäten führen würde. Durch ein Bad in geeigneter Säure kann man das unreine Oxid teilweise auflösen und dabei die Porenstruktur erhalten (Abb. 2.6). Dieser Vorgang wird als Aufweiten bezeichnet, da hierbei nicht nur die Porenwände homogenisiert, sondern auch der Durchmesser der Poren vergrößert wird.

Mit zunehmender Aufweitzeit nimmt sowohl die Homogenität der Porenwand als auch der Porendurchmesser zu. Daher ist bei der nun folgenden stromgepulsten Abscheidung zur Befüllung der Poren darauf zu achten, die Befüllungsparameter entsprechend anzupassen.



**Abbildung 2.6.:** Schematische Darstellung des Aufweitens der Poren durch ein saures Lösungsmittel.

### 2.1.6. Stromgepulste Abscheidung

Auch die stromgepulste Abscheidung erfolgt in einer elektrochemischen Zelle, bei der ein Elektrolyt verwendet wird, welcher die erforderlichen Metallionen<sup>2</sup> enthält. Aufgrund des elektrisch isolierenden Barrierenoxids ist eine elektrochemische Abscheidung von Metallen in die Poren nicht ohne weiteres möglich. Insbesondere dürfen keine zu hohen Spannungen angelegt werden, da diese die Oxidschicht zerstören könnten.

<sup>2</sup>In der vorliegenden Arbeit sollen ferromagnetische Nickelstäbe hergestellt werden. Daher befinden sich Nickelionen im Elektrolyt.

## 2. Probenherstellung

Niensch [6] hat das von Caboni stammende Konzept der Wechselstromabscheidung zur stromgepulsten Abscheidung von Metallen auf dem Barrierenoxid weiterentwickelt.

Um eine elektrochemische Abscheidung von Metallen in die Poren zu ermöglichen, muss eine Spannung angelegt werden, die ein Tunneln der Elektronen durch das Oxid ermöglicht. Die Höhe der zur Elektronendiffusion durch das Oxid benötigten Spannung ist proportional zur Dicke der Oxidschicht. Durch den Abdünnvorgang nach der zweiten Anodisierung ist das Barrierenoxid so dünn, dass man eine Spannung anlegen kann, die zwar ein Tunneln der Elektronen ermöglicht, aber dennoch nicht so groß ist, dass die Oxidstruktur dadurch beschädigt wird.

Grundsätzlich setzt sich die Methode der stromgepulsten Abscheidung aus mehreren Sequenzen zusammen, die jeweils aus einem kurzen negativen konstanten Strompuls, einem noch kürzeren konstanten positiven Gegenstrompuls und einer längeren Pause bestehen.

Eine Abscheidung von Metall an den Porenböden erfolgt nur während des ersten negativen Strompulses. Da sich während dieses Pulses ein Konzentrationsgradient einstellt und sich das Barrierenoxid ähnlich einem Kondensator auflädt, steigt das angelegte elektrische Potential im Verlauf des Pulses leicht an.

Es folgt ein positiver Gegenpuls, der die oben erwähnte Kapazität wieder entlädt. Außerdem gleicht er Unregelmäßigkeiten im Barrierenoxid aus, muss jedoch recht kurz gehalten werden, da er teilweise zur Auflösung des abgeschiedenen Metalls und somit zu Stabinhomogenitäten führen könnte.

Die anschließende Pause ermöglicht ein Nachdiffundieren der Ionen. Dieser Prozess ist thermisch getrieben und daher am zeitintensivsten.

Ist die Pause zu kurz gewählt, so ist das Ionenreservoir bald erschöpft, die Abscheidung kommt zum Erliegen und Wasserstoffbildung wird zur dominanten Reaktion. Des Weiteren ist der pH-Wert nicht mehr konstant und es kommt zu Nebenreaktionen, sodass eine homogene Befüllung der Poren unmöglich wird. Bei ausreichend langer Pause wird der Ionenkonzentrationsgradient ausgeglichen und die nächste Sequenz hat dieselben Ausgangsbedingungen wie die vorherige. Die Stablänge ist über die Anzahl der Sequenzen steuerbar.

### 2.1.7. Herauslösen der Stäbe aus der Oxidmatrix

Zur mikrostrukturellen Charakterisierung der Stäbe mit Hilfe von Elektronenmikroskopen und zur Weiterverwendung der Stäbe als magnetische Phase von Ferrofluiden<sup>3</sup> und Ferrogelen<sup>4</sup> ist es notwendig, die Stäbe aus dem Templat herauszulösen.

Dies geschieht durch chemische Auflösung des Oxids in einem basischen Lösungsmittel, denn ein solches Lösungsmittel greift die Nickelstäbe nicht an. Beim Herauslösen der Stäbe ist darauf zu achten, dass eine Agglomeration derselben aufgrund von dipolaren Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräften weitestgehend verhindert wird. Um dies zu gewährleisten, befinden sich im Lösungsmittel zusätzlich Polymere, welche sich während des Herauslösens an die Staboberfläche anlagern, um im Weiteren durch sterische Abstoßung die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Stäben zu unterbinden.

Die entsprechend präparierten Stäbe können anschließend in einem Lösungsmittel dispergiert und weiterverarbeitet werden.

### 2.1.8. Praktische Durchführung des klassischen Templatverfahrens

#### Erste Anodisierung und Oxidauflösung

Hochreine Aluminiumfolie der Firma Goodfellow (Reinheit 99.999%) wird in ca.  $7 \times 9 \text{ cm}^2$  große Stücke geschnitten und mit Aceton, Ethanol und bidestilliertem Wasser gespült. Mit Hilfe eines Halters können fünf Aluminiumfolien gleichzeitig anodisiert werden.

Als Gegenelektrode dienen sechs  $8 \times 9 \text{ cm}^2$  große Bleifolien, die kathodisch geschaltet werden. Zur Herstellung der klassisch befüllten Template wird 2M Schwefelsäure verwendet.

Um ein homogenes Porenwachstum zu gewährleisten, wird eine konstante Spannung von 15 V angelegt und die Temperatur des Elektrolyten auf einen Wert von  $0 - 5 \text{ °C}$  mit Hilfe eines Umlaufkühlers reguliert.

Die Anodisierung dauert ca. 24 h und ebenso lange die darauf folgende selektive Oxidauflösung. Diese findet in einem  $60 \text{ °C}$  warmen Chrom-Phosphorsäure-Gemisch (0.2M Chromsäure, 0.12M Phosphorsäure) statt. Die Template werden dem Gemisch

---

<sup>3</sup>kolloidale Suspension ferro- oder ferrimagnetischer Eindomänenpartikel

<sup>4</sup>Polymernetzwerke mit eingebauten magnetischen Partikeln

## 2. Probenherstellung

entnommen und mehrfach mit bidestilliertem Wasser gespült.

### Zweite Anodisierung und Abdünnen des Barrierenoxids

Die Templatkanten und ein schmaler Bereich um die Eintauchgrenze (Grenzfläche Elektrolyt-Luft) werden mit Nagellack abgedeckt. Nachdem der Nagellack getrocknet ist, werden die Template wieder in den Halter eingebaut. Dieser wird mit einem Netzgerät verbunden, das mit einem Labview-Programm gesteuert werden kann. Um die Oxiddicke zu kontrollieren, wird dabei die Anodisierung beendet, sobald eine Gesamtladungsmenge von  $2 \text{ C/cm}^2$  geflossen ist.

Damit ergeben sich Schichtdicken von ca. 800 nm und somit entsprechend lange Porenkanäle mit einem mittleren Durchmesser von etwa 12 nm. Diese haben einen mittleren Center-to-Center-Abstand von ca. 25 nm.

Nun wird zur Abdünnung des Barrierenoxids die Spannung von der ursprünglichen Anodisierungsspannung in 1 V-Schritten bis auf 6 V reduziert, wobei jede Spannung für drei Sekunden gehalten wird. Da das Templat hierfür in der elektrochemischen Zelle verbleibt und dasselbe Netzteil verwendet wird, wurde dieser Vorgang durch eine entsprechende Erweiterung des eben erwähnten Labview-Programms automatisiert.

### Aufweiten der Poren

Durch ein Bad in 0.1M Phosphorsäure bei Raumtemperatur (ca. 21 °C) werden die Poren aufgeweitet. Bei einer maximalen Aufweitzzeit von 15 Minuten erhöht sich der Durchmesser von 12 auf 22 nm bei gleichbleibendem Center-to-Center-Abstand.

### Stromgepulste Abscheidung

In einem Nickel-Watts-Bad<sup>5</sup> werden die Template bei einer Temperatur von 35 °C elektrochemisch befüllt. Während die Borsäure als pH-Puffer und zur Reparatur von Unregelmäßigkeiten im Barrierenoxid zu Beginn der Abscheidung dient [12], sollen die Chloridionen die Passivierung der Gegenelektrode verhindern.

Das Templat wird direkt im Anschluss an das Aufweiten der Poren zwischen zwei Nickelfolien in diesem Bad montiert. Das Templat sollte nicht allzulange an der Luft belassen werden, da ein Austrocknen der Poren das Befüllen unmöglich machen

---

<sup>5</sup>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  $\text{H}_3\text{BO}_4$ , pH-Wert 4.5

würde. Ein programmierbarer Stromgeber führt zwischen 100 und 600 Abscheidungszyklen (abhängig von der gewünschten Stablänge) durch. Für Nickel<sup>6</sup> besteht ein Zyklus aus einem 16 ms langen negativen, einem 4 ms langen positiven Strompuls sowie einer 1 s langen Pause. Bei beiden Strompulsen beträgt die Stromdichte konstant 50 mA/cm<sup>2</sup>.

Nach dem Befüllen werden die Template mit Aceton vom Nagellack befreit und mit bidestilliertem Wasser abgespült.

### **Herauslösen der Stäbe aus der Oxidmatrix und Herstellung eines Ferrogels**

Um die Stäbe aus dem Templat herauszulösen, wird die Aluminiumoxidmatrix chemisch mit 1mM Natronlauge (NaOH) aufgelöst. In dieser befindet sich Polyvinylpyrrolidon (PVP), welches sich an der Oberfläche der Nickelstäbe anlagern soll, um im Weiteren durch sterische Abstoßung eine Agglomeration zu verhindern.

Durch Zentrifugieren (U/min = 11000, 10 min) werden die Nanostäbe von der Lösung getrennt und wieder in 10mM Natronlauge mit PVP-Zusatz, zur Auflösung von Aluminiumoxidresten, dispergiert. Durch einen weiteren Zentrifugiervorgang (U/min = 11000, 10 min) werden die Stäbe wieder von der Natronlauge getrennt, um nun in bidestilliertem Wasser dispergiert zu werden. Wieder werden die Stäbe herauszentrifugiert (U/min = 11000, 10 min). Dieser letzte Waschschrift mit bidestilliertem Wasser wird noch einmal wiederholt (U/min = 11000, 45 min) und dient dazu, überflüssigen Surfactant und Rückstände des Auflösungsprozesses zu entfernen. Größere Agglomerate werden nun durch erneutes Dispergieren in bidestilliertem Wasser und langsames Zentrifugieren (U/min = 1000, 12 h) separiert. Hierbei setzen sich die Agglomerate ab und die restlichen Stäbe bleiben in Lösung.

Um die Partikeldichte zu erhöhen, werden die Nanostäbe mit Hilfe eines starken magnetischen Streufeldes vom restlichen Fluid getrennt und zuletzt in 200 µl bidestilliertem Wasser mittels eines Ultraschallbades dispergiert.

Das Fluid kann nun auf ein TEM-Netz mit Kohlenstofffilm aufgebracht und elektronenmikroskopisch untersucht werden. Gegebenenfalls erfolgt die Weiterverarbeitung zu einem Ferrogel mit 10 Gew.-% Gelatine (Sigma Aldirch Typ A). Um das Gelatinesol zu produzieren, wird eine angemessene Menge Gelatine zu Anfang in bidestilliertem Wasser bei Raumtemperatur für eine Stunde quellen gelassen und

---

<sup>6</sup>Die folgenden Prozessparameter wurden empirisch ermittelt.

## *2. Probenherstellung*

dann bei 60° C für drei Stunden gelöst. Zuletzt werden 200 µl des nanostabhaltigen Fluids in 200 µl Gelatinesol bei 60 °C gemischt und drei Minuten im Ultraschallbad belassen.



## 2.2. Das DC-Verfahren

Das klassische Templatverfahren erfordert eine stromgepulste elektrochemische Abscheidung von Metallen auf das Barrierenoxid am Porenboden. Daher war das Ziel, eine direkte Abscheidung von Metall auf eine Elektrode mittels Gleichspannung unter weiterer Verwendung der Aluminiumoxidmatrix als Templat zur Synthese von Nanostäben zu realisieren und den Einfluss dieses Verfahrens auf die Eigenschaften der Stäbe zu untersuchen.

Um ein solches Verfahren durchzuführen, muss zunächst eine Oxidfolie mit durchgehend offenen Poren präpariert werden, damit diese in einem weiteren Schritt auf einem metallischen Träger aufgebracht und befüllt werden kann.

Hierfür wird mit der bereits im vorherigen Kapitel beschriebenen zweistufigen Anodisierung eine hexagonal geordnete poröse Aluminiumoxidschicht hergestellt.

Zur Separation der Oxidschicht von der Aluminiumfolie wird in der Literatur eine selektive Auflösung des Aluminiums beschrieben [15]. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass die teure hochreine Aluminiumfolie aufgelöst wird und somit unwiederbringlich verloren geht. Daher wurde in dieser Arbeit ein Verfahren verwendet, bei dem das Templat nach der zweiten Anodisierung im Elektrolyten verbleibt und die Oxidschicht mittels Spannungsumkehr vom Aluminiumblech abgelöst wird [16]. Hierbei bleibt die Aluminiumfolie fast vollständig erhalten, und der Materialverlust wird minimal.

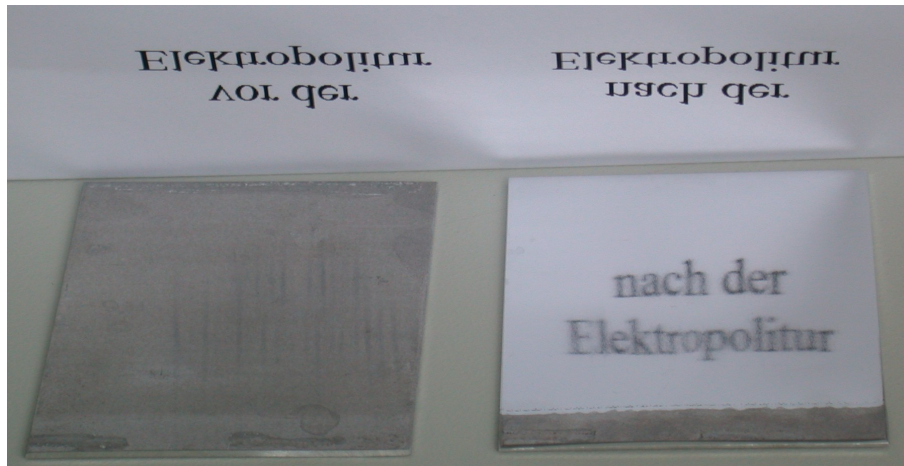
Die Rückseite der abgelösten Oxidmembran ist jedoch durch das Barrierenoxid verschlossen (Abb. 2.5), welches in einem weiteren Schritt entfernt werden muss.

Zuletzt werden die Poren auf einer Seite durch Aufspütern einer metallischen Elektrode verschlossen, um sie anschließend in einer elektrochemischen Zelle durch Anlegen einer Gleichspannung zu befüllen.

Da sich gezeigt hat, dass beim Ablösen der Oxidmembran die Rauheit des Ausgangsmaterials entscheidend ist, werden die Aluminiumbleche noch vor der ersten Anodisierung einer Elektropolitur unterzogen, welche nun als erstes beschrieben wird.

### 2.2.1. Elektropolitur von Aluminium

In einer elektrochemischen Zelle wird Aluminium als Anode geschaltet und eine konstante elektrische Spannung angelegt. Nach wenigen Minuten wird das Aluminium entnommen und zeigt eine stark spiegelnde Oberfläche (Abb. 2.7). Die hierbei ablaufenden chemischen Reaktionen entsprechen dem des Eloxalverfahren unter Verwendung eines aggressiveren Elektrolyten, durch den das Oxid wesentlich schneller aufgelöst als gebildet wird. Auch die Elektropolitur kann ähnlich dem Porenwachs-



**Abbildung 2.7.:** Links: Fotografie einer Aluminiumfolie direkt nach Anlieferung. Rechts: Fotografie einer Aluminiumfolie nach dreiminütiger Elektropolitur.

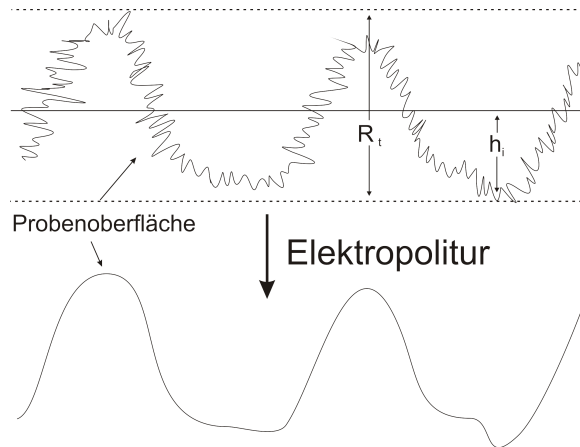
tum des Aluminiumoxids durch die Konzentration elektrischer Feldlinien erklärt werden. Diese werden auf feinen Spitzen an der Probenoberfläche fokussiert, sodass dort verstärkt Material abgetragen wird (Abb. 2.8).

Nach und nach wird die Oberfläche glatter, weshalb sich die Material-Elektrolyt-Grenzfläche verringert und damit der während der Politur fließende Strom exponentiell abfällt (Abb. 2.9).

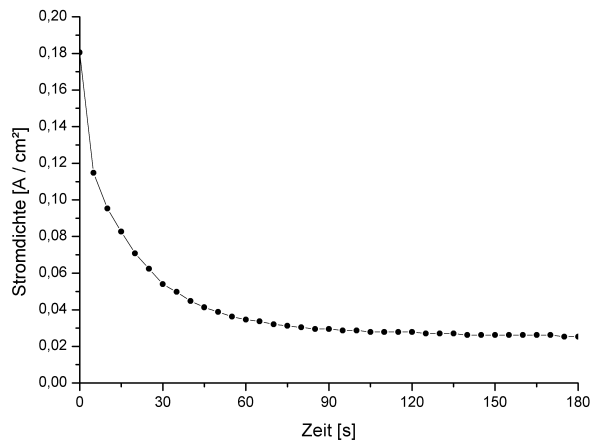
Weil die Elektropolitur auf der chemischen Auflösung von Spitzen beruht, kann sie kein Auffüllen von Tälern, wie es z.B. beim mechanischen Schleifen durch Verwischung geschieht, bewirken. Folglich ist es nicht möglich, mittels Elektropolitur große Schwankungen in der Profilhöhe  $R_t$  (Abb. 2.8) zu glätten.

Dass durch die Elektropolitur die Oberflächenrauheit auf dem Nanometermaßstab tatsächlich reduziert wird, weisen Rauheitsmessungen nach (Anhang A).

Nach der Elektropolitur der Aluminiumfolie wird diese von der ersten Anodisierung



**Abbildung 2.8.:** Querschnitt einer Probe. Wirkung der Elektropolitur: Es werden nur feine Spitzen beseitigt. Es findet kein Verwischen und Auffüllen von Tälern statt.



**Abbildung 2.9.:** Zeitlicher Verlauf der Stromdichte bei der Elektropolitur einer Aluminiumfolie.

## 2. Probenherstellung

über die Oxidauflösung in Chromsäure bis hin zur zweiten Anodisierung wie in der klassischen Templatsynthese behandelt. Jedoch erfolgt die zweite Anodisierung bei konstanter Spannung nicht ladungs- sondern zeitbegrenzt, da hier wesentlich dickere Oxidschichten hergestellt werden sollen, um diese noch handhaben zu können. Ein Abdünnen des Barrierenoxids mittels sukzessiver Verringerung der Anodisierungsspannung erfolgt nicht, weil das Barrierenoxid im übernächsten Präparationsschritt ohnehin komplett entfernt wird. Die bei der zweiten Anodisierung gewachsene Oxidschicht wird nun mittels Spannungsumkehr von der Aluminiumfolie separiert.

### 2.2.2. Ablösung der Oxidschicht durch Spannungsumkehr

Nach Kyotani und anderen lässt sich die Ablösung der Aluminiumoxidschicht vom Aluminiumtemplat durch Spannungsumkehr, d.h. durch Schaltung des Templats als Kathode in derselben elektrochemischen Zelle wie bei der Anodisierung über mehrere Stunden, erreichen [16].

Da in der Literatur keine detaillierten Informationen bezüglich des Betrags der Spannung und der Dauer des Vorgangs zu finden sind, wurde in dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, bei dem der Strom während des Ablösevorgangs konstant gehalten wird. Motiv war folgende Beobachtung: Legt man eine zu geringe Spannung an, so ist keine Reaktion erkennbar und das Oxid löst sich nicht ab. Legt man jedoch eine zu hohe Spannung an, so findet durchgehend eine sehr heftige Reaktion mit starker Blasenbildung statt. Es zeigte sich, dass zum Start des Ablösevorgangs hohe Spannungen nötig sind, die dann jedoch verringert werden können, ohne die Reaktion zu stoppen.

Daher liegt es nahe, im Experiment einen konstanten Strom vorzugeben und die Spannung entsprechend nachzuregeln. Es zeigt sich, dass es für diesen Vorgang einen reproduzierbaren, charakteristischen Verlauf der Spannung als Funktion der Zeit gibt (Abb. 2.10).

Intuitiv lässt sich der Graph in drei Bereiche einteilen: In Bereich A bleibt die Spannung annähernd konstant, um dann im Bereich B ähnlich einer Exponentialfunktion abzufallen und in ein Plateau zu laufen. In Bereich C steigt die Spannung wieder exponentialartig an und läuft zum zweiten Mal in ein Plateau. Es fällt vor allem auf, dass der Übergang von Bereich A zu Bereich B einen abrupten Abfall aufweist. Im Bereich C löst sich die Oxidschicht begleitet von Knackgeräuschen vollständig ab. Jedoch lässt sich dies an keinem markanten Punkt im Spannungsverlauf festlegen.

Üblicherweise wird der Ablösevorgang durch ein Abdünnen des Barrierenoxids aufgrund der Fokussierung elektrischer Feldlinien am Porenboden, einer dadurch erhöhten  $H^+$  Konzentration und somit lokal verstärkter Oxidauflösung erklärt (Abb. 2.11 A und B). Denn sobald das Barrierenoxid dünn genug ist, reißt das Oxid aufgrund der mechanischen Spannungen innerhalb der Oxidschicht von der Aluminiumfolie ab<sup>7</sup>.

Abb. 2.12 zeigt eine auf diese Weise synthetisierte Oxidschicht an einer Bruchkante mit homogenen parallel angeordneten Poren.

Die Oxidschichten können relativ großflächig (mehrere  $cm^2$ ) mit Dicken zwischen 20  $\mu m$  und 200  $\mu m$  hergestellt werden, wobei die Dicke entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Membran hat. Dünne Proben sind sehr biegsam, während dicke Proben sehr starr und brüchig sind (Abb. 2.13).

Des Weiteren fällt auf, dass die optische Transparenz der Membranen reversibel durch Benetzung mit Flüssigkeiten beeinflusst werden kann. Entsprechende Beobachtungen können im Anhang B nachgelesen werden, wurden aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Nachdem die Oxidschicht abgelöst ist, ist ein weiterer Prozessschritt erforderlich,

---

<sup>7</sup>Die Details des Ablösevorgangs sind noch nicht vollständig verstanden. Man muss jedoch bedenken, dass, um den Spannungsverlauf zu erklären, sowohl chemische als auch mechanische Prozesse zu berücksichtigen sind. Insbesondere die Tatsache, dass nur die Nettoströme und Spannungen am Netzgerät, jedoch keine Ströme im Elektrolyten selbst, geschweige denn an den Grenzflächen Aluminium/Aluminiumoxid bzw. Aluminiumoxid/Elektrolyt, und auch keine Ionenkonzentrationen am Porenboden gemessen werden können, macht eine eindeutig belegbare Erklärung unmöglich.

Besonders komplex und unverstanden sind die Vorgänge in Bereich A. Jedoch kann thermische Diffusion wohl ausgeschlossen werden, da diese in den Poren innerhalb von Sekunden abläuft, hier jedoch ein zwanzigminütiger Vorgang erklärt werden muss.

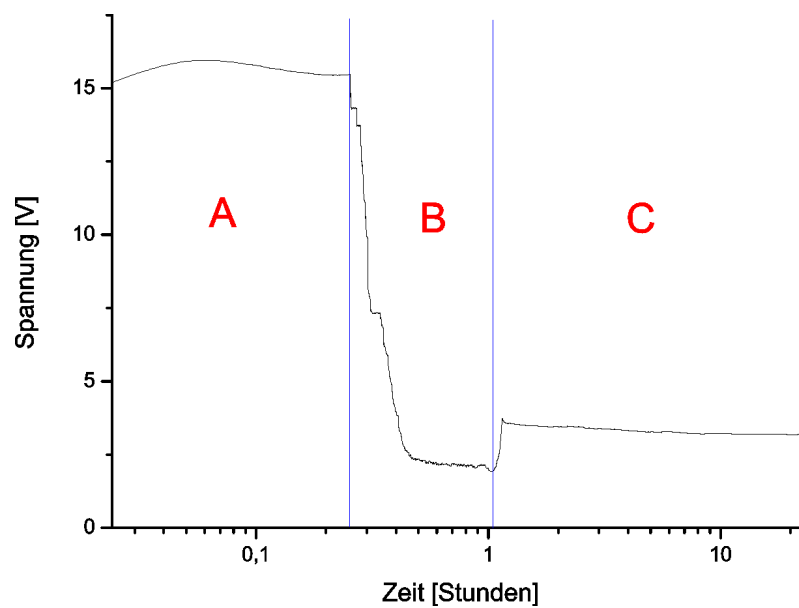
Der Abfall der Spannung im Bereich B könnte durch dünner werdendes Barrierenoxid (Abb. 2.11 A und B) und einen damit verbundenen exponentiell ansteigenden Tunnelstrom erklärt werden. Auch nach und nach entstehende sub-nm große Löcher im Barrierenoxid, welche einen direkten Kontakt des Elektrolyten mit dem Aluminium zuließen, wären eine denkbare Erklärung.

Der Anstieg der Spannung im Bereich C würde für die Entstehung von Elektrolytfreien Gaps (Abb. 2.11 C) zwischen dem Barrierenoxid und der Aluminiumfolie und einem damit verbundenen exponentiellen abfallenden Tunnelstrom sprechen.

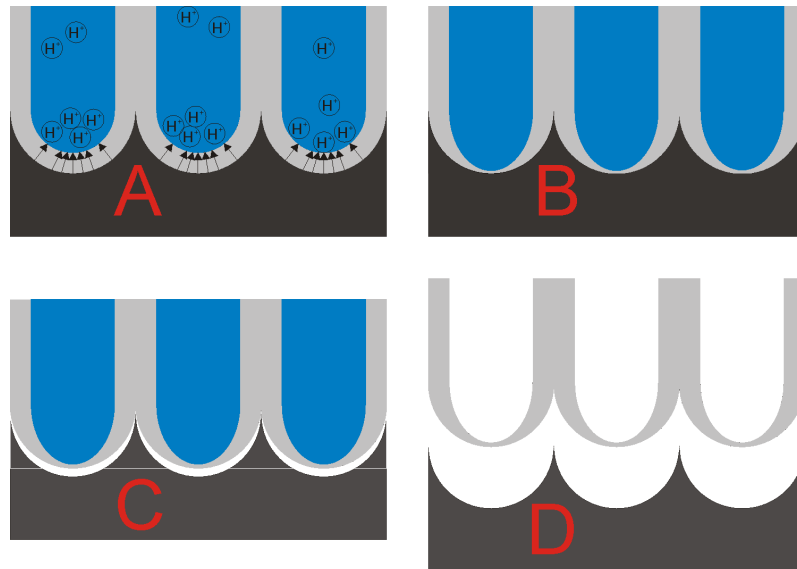
Gesichert ist jedoch, dass Bruchstücke des Oxids mit einem Skalpell schon relativ früh ablösbar sind, während die großflächige Ablösung (Abb. 2.11, D) frühestens nach 10 Stunden möglich ist. Dies spricht dafür, dass das Auflösen einiger Haltepunkte der zeitbestimmende Schritt ist.

## 2. Probenherstellung

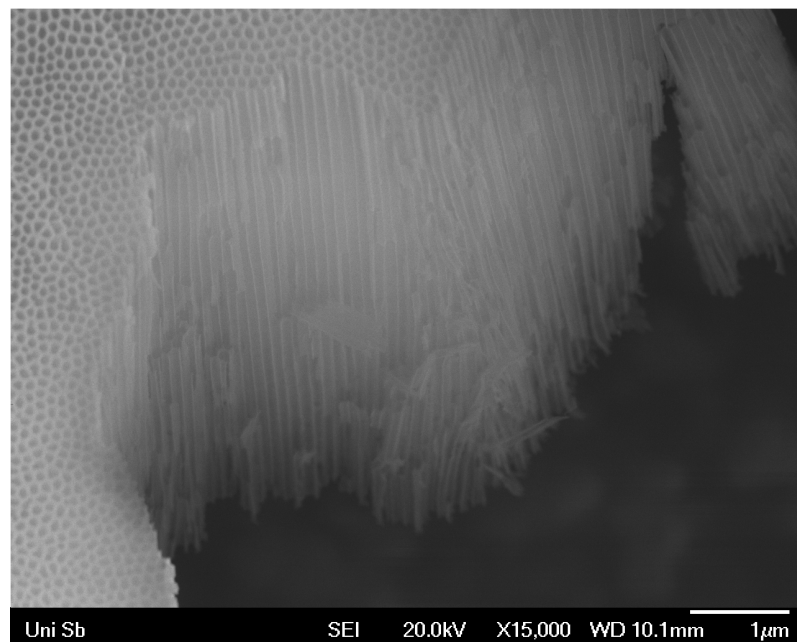
damit die Poren durchgehend offen sind.



**Abbildung 2.10.:** Typischer Spannungsverlauf bei kathodisch geschaltetem Template zur Ablösung der Oxidschicht.

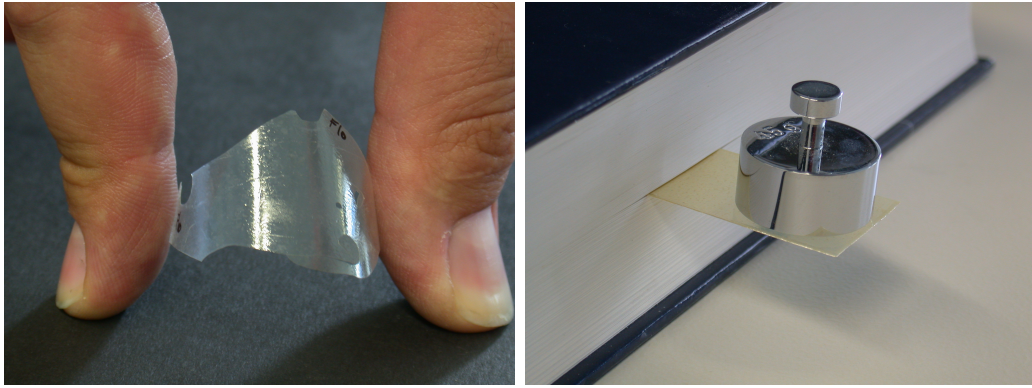


**Abbildung 2.11.:** Schematischer Ablauf bei der Oxidablösung durch Spannungsumkehr.



**Abbildung 2.12.:** Bild der Bruchkante einer Oxidschicht, welche bei 50 V Anodisierungsspannung in Oxalsäure gewachsen ist und anschließend durch Spannungsumkehr abgelöst wurde.

## 2. Probenherstellung



**Abbildung 2.13.:** Die elastischen Eigenschaften freistehender Aluminiumoxidmembranen sind stark von ihrer Dicke abhängig. Links: Eine sehr biegsame 10  $\mu\text{m}$  dicke Membran. Rechts: Eine sehr feste 200  $\mu\text{m}$  dicke Membran, welche sich bei höheren Belastungen kaum biegt, dafür aber sehr schnell bricht.



### 2.2.3. Auflösung des Barrierenoxids

Die Poren sind nach wie vor auf der Seite des Barrierenoxids geschlossen, welches nun entfernt wird. Zu diesem Zweck lässt man die Membran mit nach unten orientiertem Barrierenoxid auf einer Säure, schwimmen. Auf diese Weise wird zunächst nur das Barrierenoxid aufgelöst.

Zur Bestimmung der optimalen Ätzzeit wurde eine abgelöste Oxidschicht in 10 kleine Teile gebrochen und diese zwischen 0 und 60 Minuten der Säure ausgesetzt. Von jeder dieser 10 Proben wurden REM-Bilder (Abb. 2.14, 2.15) gemacht.

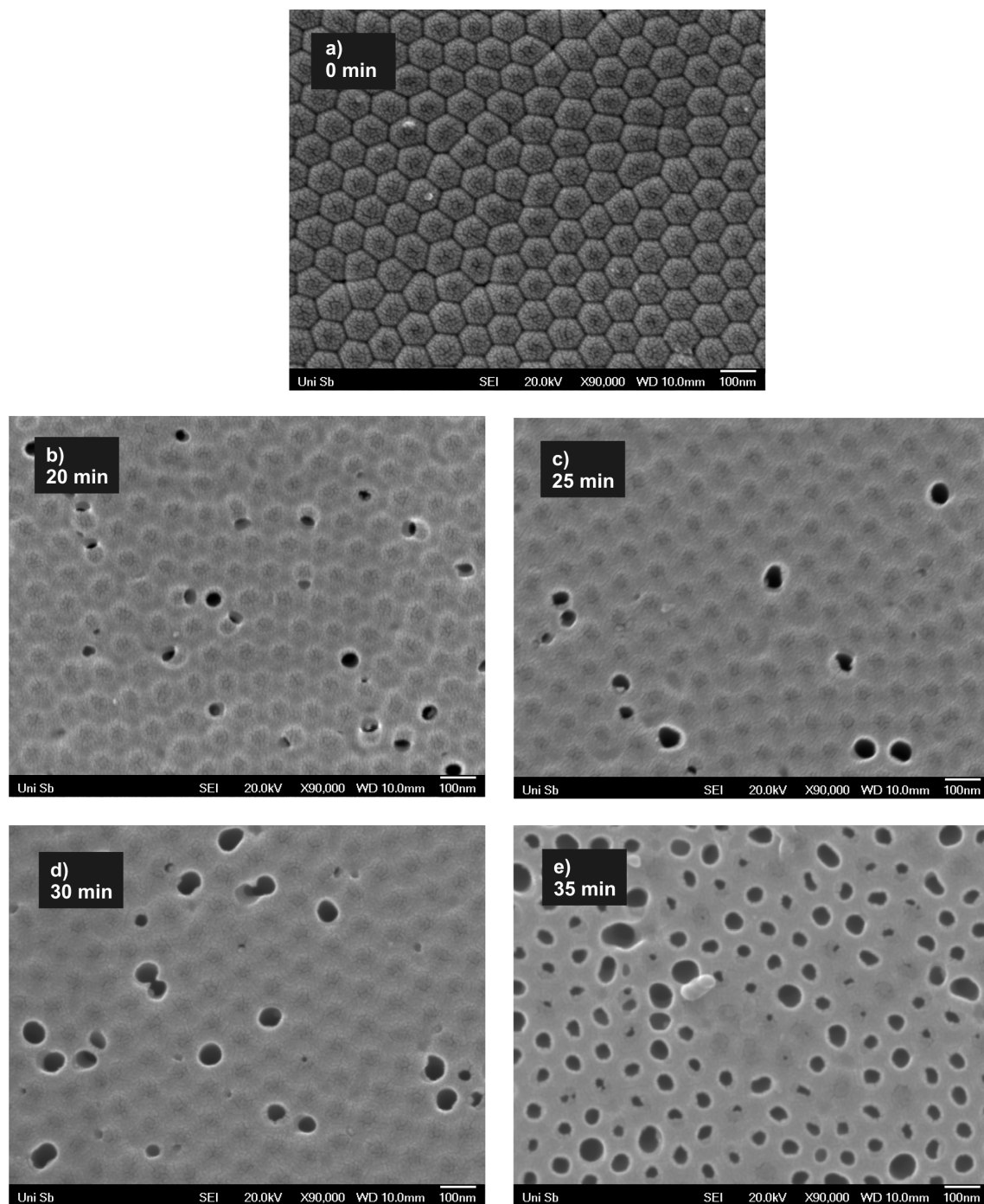
Man erkennt, dass mit zunehmender Ätzzeit zunächst das Barrierenoxid dünner wird (Abb. 2.15 a)-d)) und sich nach und nach statistisch verteilte Durchbrüche (Abb. 2.15 b)-e)) ergeben. Diese Durchbrüche werden immer zahlreicher und größer (Abb. 2.15 c)-i)), bis schließlich die Wände zwischen den Poren aufgelöst werden und sich große Löcher ergeben (Abb. 2.15 j, k).

Da beim Durchbruch des Barrierenoxids die Poren durchgehend offen sind, füllen sich diese aufgrund von Kapillarkräften direkt mit Säure und die Poreninnenwände werden angegriffen. Ein Aufweitschritt, wie in Kapitel 2.1.5 beschrieben, ist daher nicht notwendig.

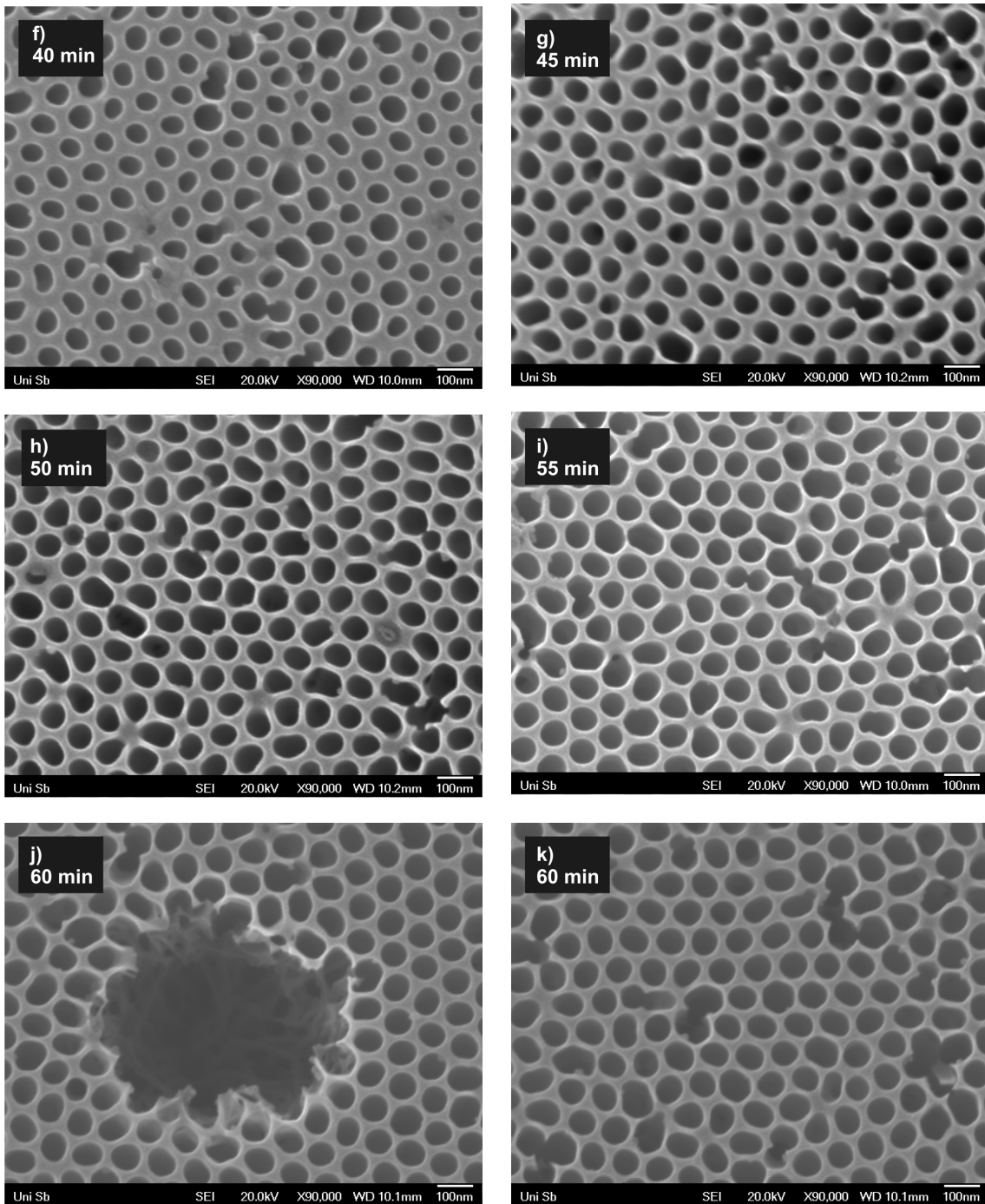
Schneider und andere führten das gleiche Experiment bei anderer Anodisierungsspannung durch. Obwohl dabei die verschiedenen Stadien zu anderen Zeiten erreicht wurden, erhielten sie qualitativ die gleichen Ergebnisse [17].

Es ist bekannt, dass die Poren auf der dem Barrierenoxid abgewandten Seite konisch zulaufen. In dieser Arbeit wurde auch untersucht, wie die Poreneingänge wieder vergrößert werden können (siehe Anhang C). Jedoch hat sich gezeigt, dass auch Poren mit verengtem Eingang ohne Weiteres befüllt werden können, sodass auf diesen Präparationsschritt verzichtet werden kann.

## 2. Probenherstellung



**Abbildung 2.14.:** Entfernung des Barrierenoxids, welches die Poren einer porösen Aluminiumoxidmembran auf einer Seite verschließt, durch chemische Auflösung. Die Abbildungen zeigen den Fortschritt der Auflösung des Barrierenoxids zu verschiedenen Zeiten. Hier ist eine bei einer Anodisierungsspannung von 40 V hergestellte Oxidmembran zu sehen, welche mit 0.5M Phosphorsäure bei 35 °C behandelt wurde.



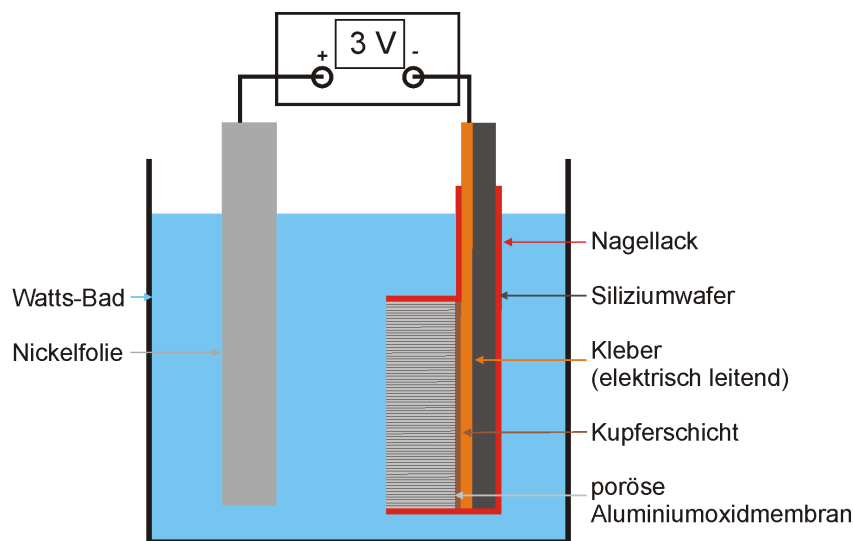
**Abbildung 2.15.:** Entfernung des Barrierenoxids, welches die Poren einer porösen Aluminiumoxidmembran auf einer Seite verschließt, durch chemische Auflösung. Die Abbildungen zeigen den Fortschritt der Auflösung des Barrierenoxids zu verschiedenen Zeiten. Hier ist eine bei einer Anodisierungsspannung von 40 V hergestellte Oxidmembran zu sehen, welche mit 0.5M Phosphorsäure bei 35 °C behandelt wurde.

### 2.2.4. Aufputtern einer Elektrode auf die Aluminiumoxidmembran und Befüllung der Poren mit Nickel

Damit die freistehende Aluminiummembran elektrochemisch befüllt werden kann, muss sie auf einer Seite mit einer Metallschicht verschlossen werden. Diese muss mit einem Netzteil kontaktiert werden und kann dann durch Schaltung als Kathode und Anlegen einer Gleichspannung im selben Elektrolyten befüllt werden, der auch bei der stromgepulsten Abscheidung im Rahmen des klassischen Templatverfahrens verwendet wird (Kapitel 2.1).

Die Oxidschicht wird mit Kupfer besputtert um die Poren wieder zu schließen. Anschließend wird sie mit elektrisch leitendem beidseitigem Klebeband auf einen Siliziumwafer aufgeklebt. Dies dient erstens der Erhöhung der mechanischen Stabilität und stellt zweitens eine Möglichkeit zur elektrischen Kontaktierung dar (Abb. 2.16). Alle Bereiche, die in den Elektrolyten eintauchen, aber keinen elektrischen Kontakt mit ihm haben sollen, werden mit Nagellack abgedeckt.

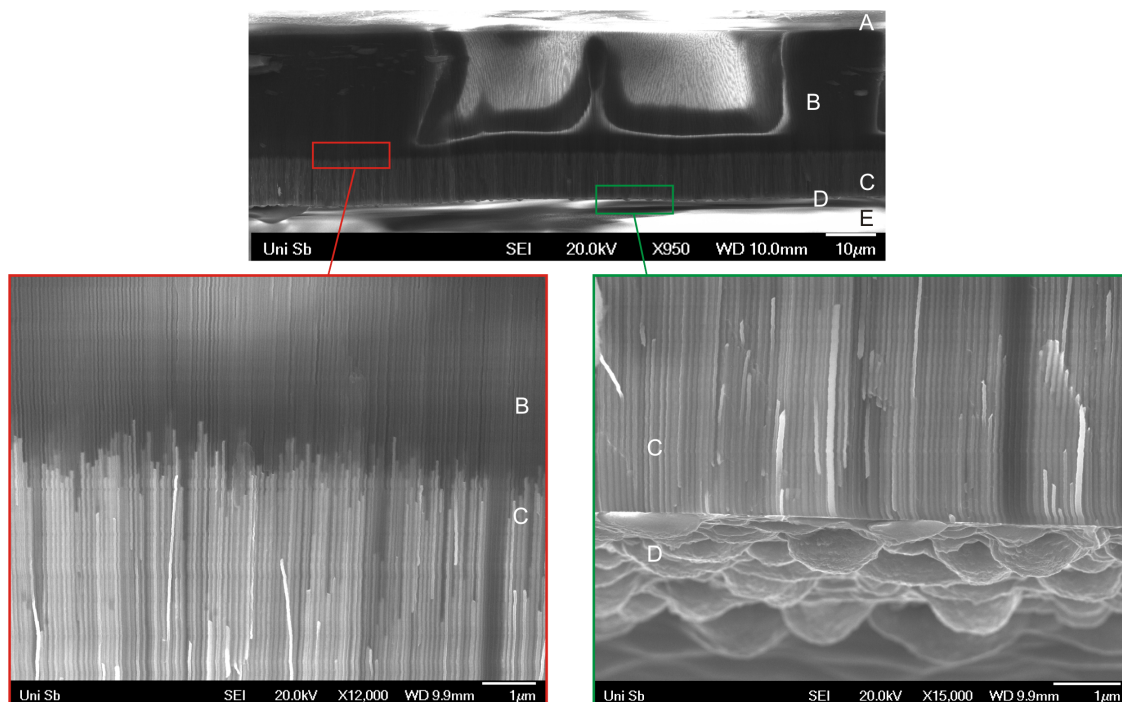
Nun wird die Probe kathodisch an ein Netzteil angeschlossen und in die elektrochemische Zelle eingebaut. Zur Befüllung wird kurzzeitig eine elektrische Gleichspannung angelegt.



**Abbildung 2.16.:** Schematischer Aufbau zur Befüllung einer Membran aus porösem Aluminiumoxid mit Nickel durch elektrochemische Abscheidung mit Gleichspannung.

Eine auf diese Weise befüllte Probe wurde gebrochen und die Bruchkante im Rasterelektronenmikroskop untersucht (Abb. 2.17):

In den Bereichen A (Oberseite) und B (Bruchfläche) der Oxidschicht befindet sich Aluminiumoxid. In diesem Bereich wurde mittels EDX<sup>8</sup> nur Aluminium und Sauerstoff nachgewiesen. In Bereich C sind stabförmige Objekte zu erkennen. Da in diesem Bereich neben Aluminium und Sauerstoff auch Nickel nachgewiesen wurde, scheinen dort Nickelstäbe in der Aluminiumoxidmatrix zu stehen. Wie erwartet ergab die EDX-Analyse, dass es sich im Bereich D um den aufgesputterten Kupferfilm handelt. Der Bereich E enthält Kleberreste, welche sich im Rasterelektronenmikroskop teilweise elektrisch aufladen und daher weiß erscheinen.



**Abbildung 2.17.:** Aufnahme der Bruchkante einer Aluminiumoxidmembran, welche im Nickel-Watts-Bad mit Gleichspannung befüllt wurde. In den Bereichen A und B findet sich nur Aluminiumoxid, im Bereich C Aluminiumoxid und Nickel, im Bereich D Kupfer und der Bereich E enthält Kleberreste.

<sup>8</sup>energy dispersive X-ray spectroscopy = Energiedispersive Röntgenspektroskopie

## 2.2.5. Praktische Durchführung des DC-Verfahrens

### Vorbehandlung und Elektropolitur

Zunächst wird hochreine Aluminiumfolie (99.99%) der Firma Goodfellow in einem Vakuumofen für 2 Stunden bei 350 °C ausgeheizt. Durch die thermische Expansion der Aluminiumfolie während der Erwärmung und die anschließende Kontraktion der Metalloberfläche während des Abkühlens auf Raumtemperatur entstehen zusätzliche Oberflächenrauheiten (Anhang A). Jedoch hat die Temperaturbehandlung den Vorteil, dass sich die Oberfläche von Defekten erholen und mechanisch relaxieren<sup>9</sup> kann [17].

Die Aluminiumfolie wird nun in einer elektrochemischen Zelle als Anode geschaltet. Als Elektrolyt kommt eine 4:1-Mischung von Perchlorsäure (60 Gew.-%) und Ethanol zum Einsatz. Die Elektropolitur findet bei einer Anodisierungsspannung von 16 V und einer Elektrolyttemperatur von 0 °C für eine Dauer von zwei Minuten statt. Als Gegenelektrode dient ein Edelstahlblech. Anschließend wird die Folie mit bidestilliertem Wasser abgespült.

### Erste und zweite Anodisierung sowie Auflösen der Oxidschicht

Nach einer ersten Anodisierung für 24 Stunden in 0.45M Oxalsäure (3 °C) bei 40 V Gleichspannung<sup>10</sup> wird die so entstandene Oxidschicht nun in einer Mischung aus Chrom- und Phosphorsäure (0.2 M Chromsäure, 0.12M Phosphorsäure) aufgelöst. Es folgt eine zweite Anodisierung für 6 Stunden (ergibt eine ca. 40 µm dicke Oxidschicht), die unter gleichen Bedingungen wie die erste Anodisierung durchgeführt wird. Über die Anodisierungsdauer lässt sich die Dicke der Oxidschicht steuern.

### Ablösen der Oxidschicht und Auflösung des Barrierenoxids

Das Aluminiumtemplat verbleibt in der Oxalsäure, wird jedoch als Kathode geschaltet und die Stromdichte für ca. 12 Stunden konstant auf 0.005 A/cm<sup>2</sup> gehalten.

---

<sup>9</sup>Im klassischen Templatverfahren kann auf diesen Schritt verzichtet werden, denn dort sind Oberflächenbeschaffenheiten nicht so entscheidend, da keine Oxidschicht abgelöst werden soll.

<sup>10</sup>Zur Erhöhung des Ordnungsgrads der Poren und zur Erleichterung der Handhabung wurden durch Erhöhung der Anodisierungsspannung und Anpassen des Elektrolyten Poren mit größerem Durchmesser synthetisiert als bei der klassischen Templat synthese.

Danach hat sich die Oxidschicht vom Templat gelöst und lässt sich mit einer Pinzette von der Aluminiumfolie abschieben.

Zur Auflösung des Barrierenoxids, welches die Porenkanäle auf einer Seite verschließt, lässt man die Membran wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben auf 0.5M Phosphorsäure (bei 30 °C) für ca. 45 Minuten schwimmen.

### **Aufsputtern der Gegenelektrode und Befüllung der Poren**

In einer Argon-Atmosphäre bei einem Druck von  $3 \cdot 10^{-4}$  mbar und unter Verwendung eines Kupfertargets wird eine schräg<sup>11</sup> stehende Aluminiumoxidschicht mit einer 100 nm dicken Kupferschicht besputtert.

Diese besputterte Oxidschicht wird gemäß Abb. 2.16 mit elektrisch leitendem beidseitigem Klebeband auf einen Siliziumwafer aufgeklebt und alle Bereiche der Probe außer der Oxidmembran selbst und einer Kontaktstelle zum Anschluss an ein Netzteil mit Nagellack abgedeckt.

In einem Nickel-Watts-Bad<sup>12</sup> werden die Template bei einer Temperatur von 35 °C elektrochemisch befüllt. Dies geschieht durch Anlegen einer Gleichspannung von 13 V für eine Zeit von 2 Minuten. Dies ergibt bereits Stäbe mit einer Länge von ca. 12 µm. Durch Anpassung der Abscheidezeit kann die Länge der Stäbe variiert werden.

---

<sup>11</sup>Bei schräg stehender Oxidmembran wird das Kupfer nicht so tief in die Poren hineingesputtert.

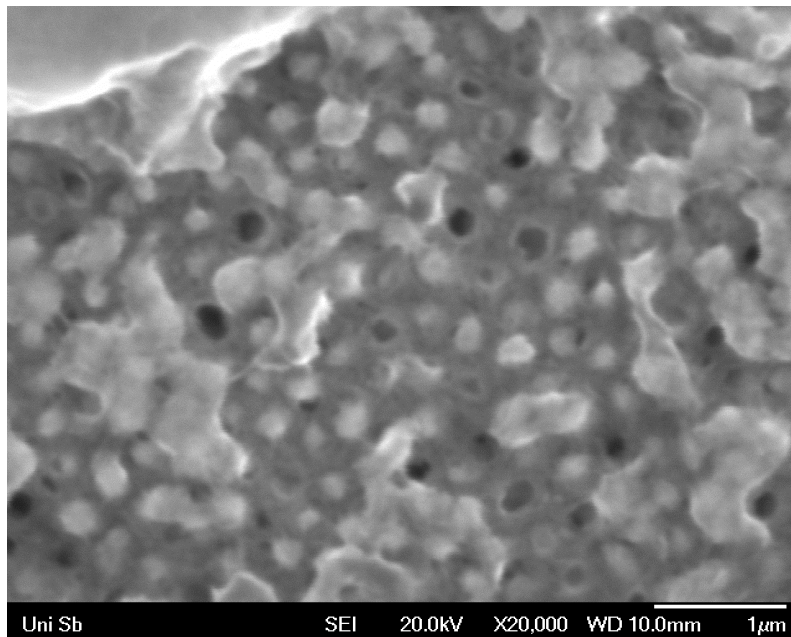
Die Poren verschließen sich schneller.

<sup>12</sup>300 g/l NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 45 g/l NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 45 g/l H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>, pH-Wert 4.5

### 2.3. Herstellung eines Teppichs aus Nanostäben

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von senkrecht auf einem Substrat stehenden Nanostäben mit sehr geringer Höhenverteilung.

Hierfür wird zunächst mit der bereits beschriebenen zweistufigen Anodisierung bei 15 V in 2M Schwefelsäure eine hexagonal geordnete poröse Aluminiumoxidschicht hergestellt. Diese wird mit so vielen Abscheidezyklen stromgepult in einem Nickel-Watts-Bad befüllt, dass die Kanäle der Oxidmatrix überbefüllt werden (Abb. 2.18 zeigt eine REM-Aufnahme einer überbefüllten Oxidmatrix). Auf eine solche überbefüllte Oxidmatrix wird nun ein Kupferfilm aufgesputtert und anschließend das Templat mit der besputterten Seite mittels eines Harzes auf einen Siliziumwafer aufgeklebt. Das Harz gleicht Unebenheiten aus und der Siliziumwafer verleiht der Probe mechanische Stabilität. Durch selektive Auflösung der Oxidmatrix und des Aluminiums durch Natronlauge werden die Stäbe nun befreit. Da das Barrierenoxid an allen Poren gleich dick ist, haben alle Stäbenden nahezu die gleiche Höhe.



**Abbildung 2.18.:** REM-Aufnahme einer überbefüllten Oxidmatrix. Man erkennt Poren, die noch nicht bis zum Rand befüllt sind, solche, die gerade voll befüllt sind, sowie Inselbildung von überbefüllten Poren, die zusammenwachsen.



### 2.3. Herstellung eines Teppichs aus Nanostäben

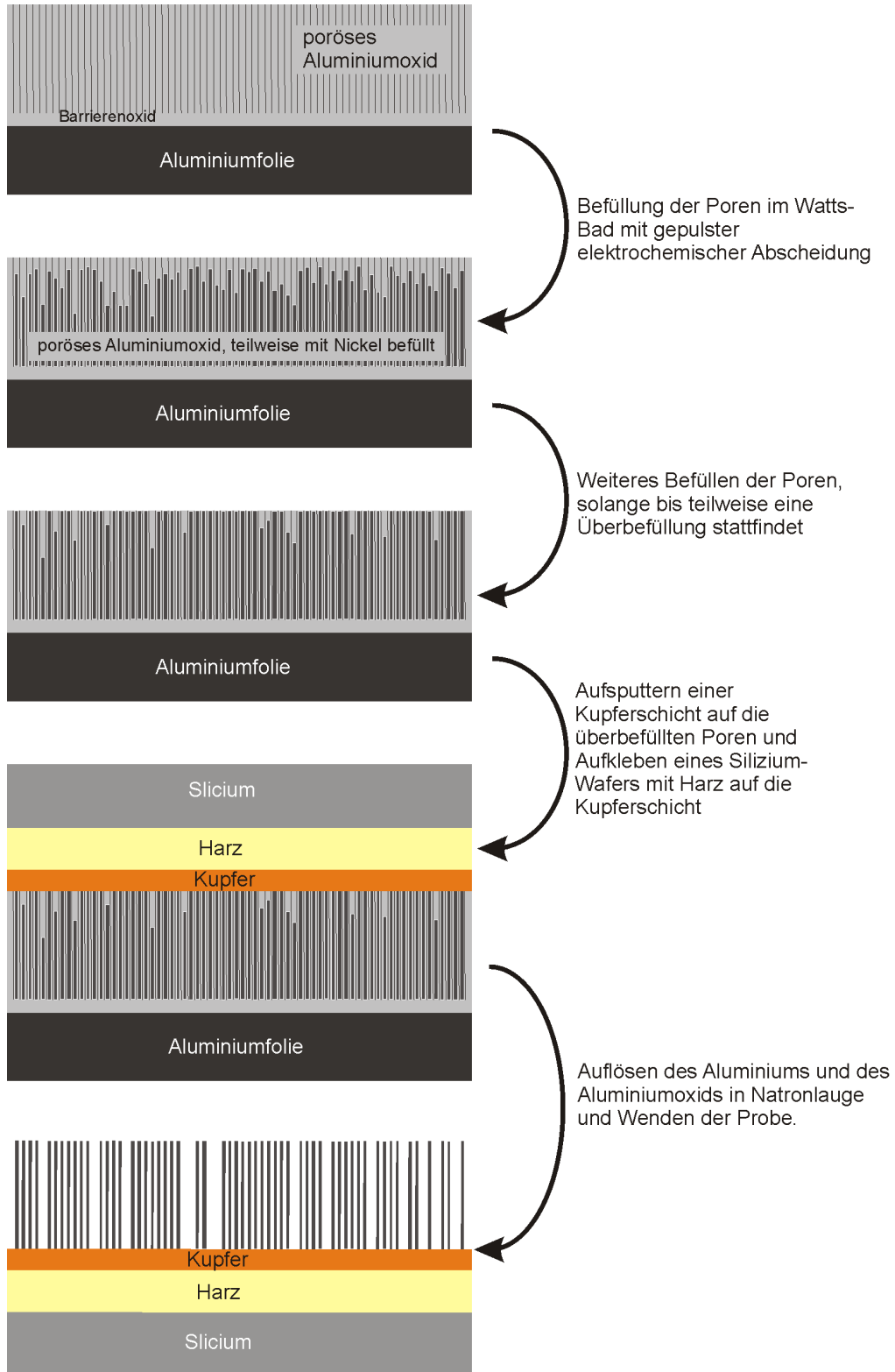
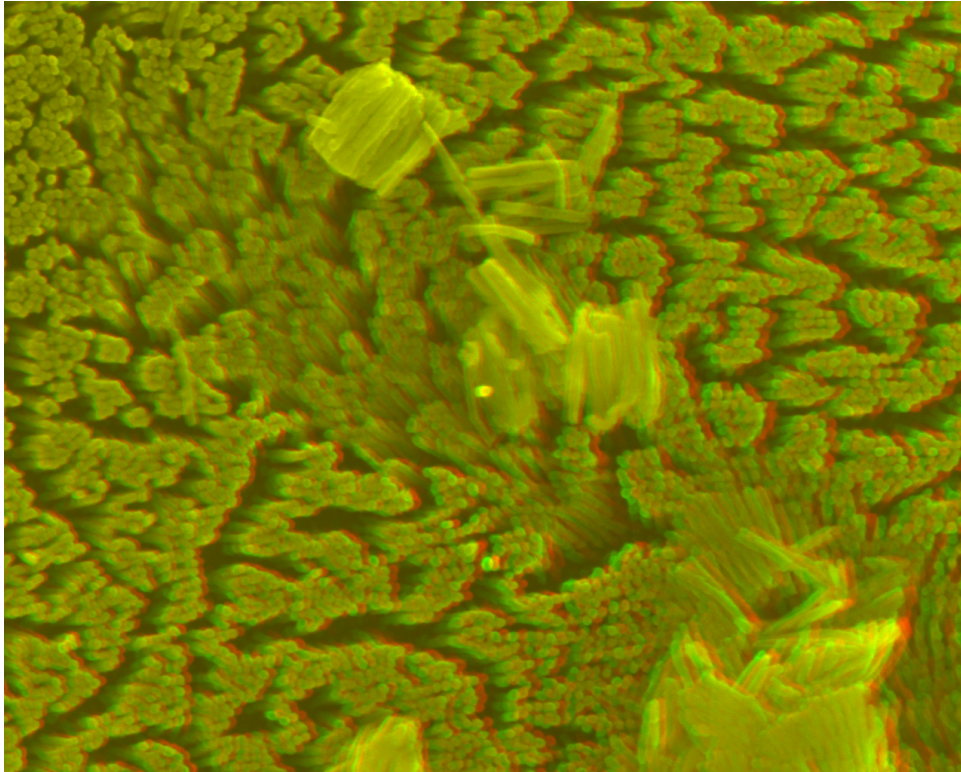


Abbildung 2.19.: Schematischer Ablauf der Herstellung eines Nanostabteppichs.

## 2. Probenherstellung

Abb. 2.20 zeigt eine stereoskopische 3D-REM-Aufnahme eines Teppichs aus Nickelstäben. Man erkennt gut die geringe Höhenverteilung der Stäbe.



**Abbildung 2.20.:** Stereoskopische 3D-REM-Aufnahme eines Teppichs aus Ni-Nanostäbchen. Zur Betrachtung bitte beiliegende 3D-Brille benutzen.

Des Weiteren ist eine Bündelbildung zu beobachten, welche vermutlich auf der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der Van-der-Waals-Wechselwirkung der Stäbe untereinander beruht. Um die Bündelbildung zu minimieren, müssen erstens die attraktiv wirkenden Kräfte zwischen den Stäben verringert werden und zweitens muss die Stabgeometrie optimiert werden.

Zur Minimierung der dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Stäben, wird auf ein nichtmagnetisches Material (z.B. Gold) gewechselt. Außerdem können entfernungsabhängige Kräfte durch Erhöhung des Center-to-Center-Abstandes der Stäbe verringert werden.

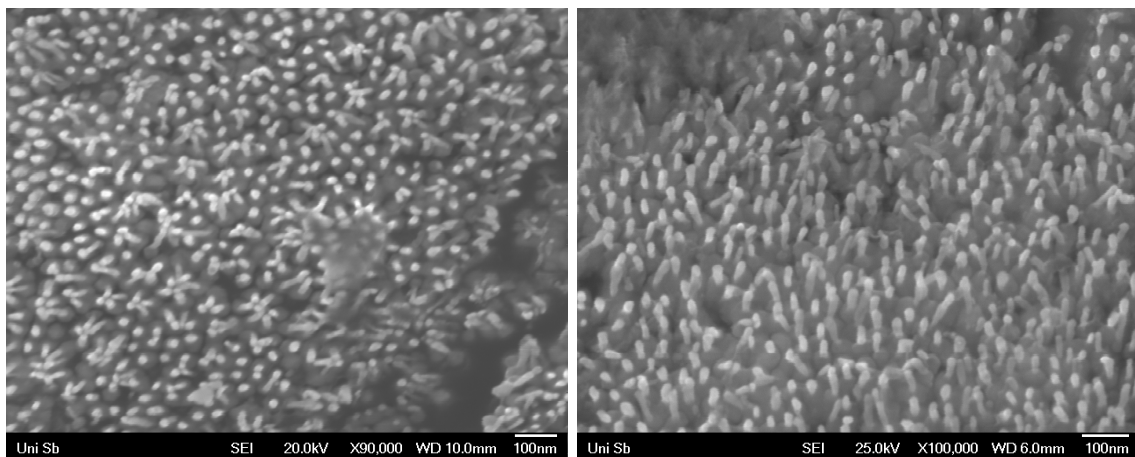
Da die Durchbiegung eines Balkens  $s$  nach

$$s \propto \frac{L^3}{R^4} \quad (2.11)$$

### 2.3. Herstellung eines Teppichs aus Nanostäben

in dritter Potenz proportional zur Länge  $L$  und in vierter Potenz umgekehrt proportional zum Stabradius  $R$  ist, sollten die Stäbe möglichst kurz und dick sein. Diese beiden Größen können durch Anpassung der Anodisierungsspannung und der Anzahl der Abscheidezyklen gesteuert werden.

Abb.2.21 zeigt eine Probe, bei welcher der Center-to-Center-Abstand sowie der Radius der Stäbe durch Anhebung der Anodisierungsspannung von 15 V auf 20 V erhöht wurde. Außerdem wurde bei dieser Probe Gold in die Poren abgeschieden und die Anzahl der Abscheidezyklen verringert. Man erhält die gewünschten frei stehenden Stäbe.



**Abbildung 2.21.:** Links: REM-Aufnahme eines Teppichs aus Gold-Nanostäbchen in der Draufsicht. Rechts: eine um um  $20^\circ$  gekippte Aufnahme derselben Probe.

## *2. Probenherstellung*

## 3. Experimentelle Methoden

Die Synthese von Nickelnanostäben gliedert sich wie eben beschrieben in viele Einzelschritte. Um die Qualität der Zwischenprodukte zu überprüfen, kamen ein Rasterelektronenmikroskop (REM) und ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zum Einsatz. In dieser Arbeit wurde ein REM des Typs *JSM 7000 F* des japanischen Herstellers *Jeol* verwendet, welches insbesondere zur Untersuchung der freistehenden Oxidmembrane genutzt wurde. Mit Hilfe eines TEMs des Typs *JEOL JEM 2010* wurden die Nickel-Nanostäbe charakterisiert.

Die Magnetisierungsmessungen der befüllten Template und der Ferrogele erfolgten in einem vibrating sample magnetometer (VSM) der Firma *Lakeshore* (Modell *VSM 7400*).

Diese drei Geräte werden im Folgenden kurz vorgestellt.

### 3.1. Rasterelektronenmikroskop

Bei dem hier verwendeten Rasterelektronenmikroskop wird ein Elektronenstrahl durch eine Feldemissionskathode erzeugt, von einem Wehnelt-Zylinder gebündelt und zur Anode hin beschleunigt. Üblicherweise werden die Elektronen mit 20 kV beschleunigt. Durch elektromagnetische Linsen wird der Elektronenstrahl gebündelt (Kondensorlinse) und fokussiert (Objektlinse). Er rastert die Probe zeilenweise ab. Die auf die Probenoberfläche treffenden Elektronen können sowohl mit Atomkernen als auch mit Hüllenelektronen wechselwirken.

Die Elektronen des Strahls (Primärelektronen) treten in Wechselwirkung mit den Atomen der Probe, wobei Sekundärelektronen (SE) erzeugt werden. Diese haben eine Energie von einigen eV und können von einem SE-Detektor (Everhart-Thornley-Detektor) detektiert werden und zur Datenverarbeitung und Bildberechnung an einen PC weitergegeben werden. Die Sekundärelektronen stammen aus den obersten Nanometern der Probenoberfläche und bilden somit die Topographie des Objekts ab. Auf diese Weise kann eine Auflösung von ca. 3 nm erreicht werden.

### 3. Experimentelle Methoden

Alternativ können die an den Atomkernen rückgestreuten Primärelektronen detektiert werden. Diese liefern zwar einen guten Materialkontrast, aber ihre Analyse führt zu geringer aufgelösten Bildern, weshalb in dieser Arbeit ausschließlich auf die Detektion der Sekundärelektronen zurückgegriffen wurde.

In jedem Fall findet Rasterelektronenmikroskopie im Hochvakuum statt, um die Auflösung durch Streuung der Elektronen an Gasmolekülen nicht zu verringern. Da Aufladungen die Elektronenmikroskopie behindern, muss zumindest die Oberfläche der Probe elektrisch leitend sein. Weil dies insbesondere bei Aluminiumoxid nicht der Fall ist, wurden diese Proben mit einer 2 nm dicken Platinschicht besputtert.

## 3.2. Transmissionselektronenmikroskop

Bei dem verwendeten TEM wird der Elektronenstrahl ebenfalls durch eine Feldemissionskathode (Lanthanhexaborid) erzeugt und folgt einem Strahlengang gemäß Abb. 3.1: Nach Austritt aus der Kathode wird der Elektronenstrahl durch den Wehneltzylinder fokussiert und durch die Lochanode mit 200 kV zur Probe hin beschleunigt. Die Fokussierung erfolgt über die Kondensorenspulen. Danach durchleuchtet der Strahl die Probe und es entsteht ein Beugungsbild, das aber durch die Zwischenlinse und eine Kontrastblende ausgeblendet wird. Der Zentralstrahl durchläuft weitere elektromagnetische Linsen und man erhält schließlich ein Bild auf dem Schirm. Dies kann mittels einer CCD-Kamera digitalisiert werden.

Im TEM herrscht Hochvakuum, um Streuungen und Absorptionen des Elektronenstrahls zu vermeiden. Aufgrund der hohen Beschleunigungsspannung der Elektronen und ihrer damit verbundenen geringen Wellenlänge beträgt die Auflösung im TEM unter Beachtung diverser Linsenfehler (insbesondere sphärische Aberration) 0.1 nm.

### Hellfeld- und Dunkelfeldabbildungen

Bei der Hellfeldabbildung werden die gestreuten Elektronen durch die Aperturblende absorbiert und somit erscheinen stärker streuende Probenbereiche dunkler als schwächer streuende. Im Gegensatz dazu benutzt die Dunkelfeldabbildung die gestreuten Strahlen und blendet den zentralen Strahl aus. Dadurch wird der Kontrast umgekehrt (Abb. 3.2). Die Dunkelfeldabbildung macht insbesondere einzelne Kristallite sichtbar und kann somit zur Bestimmung von Korngrößen in den Stäben verwendet werden.

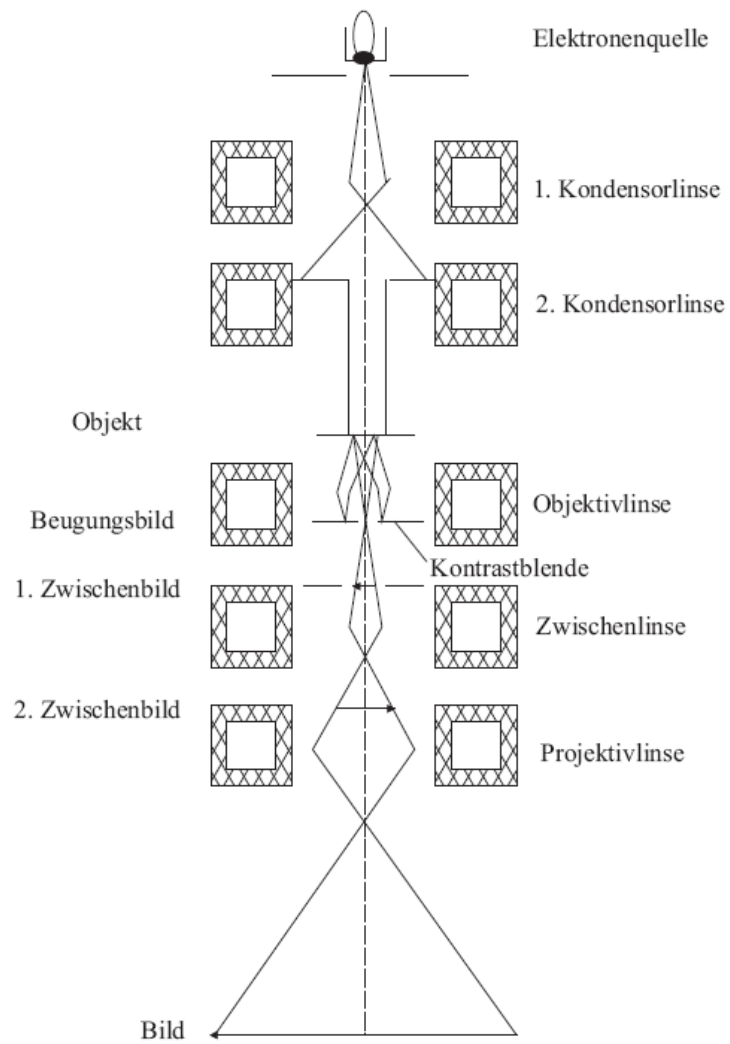
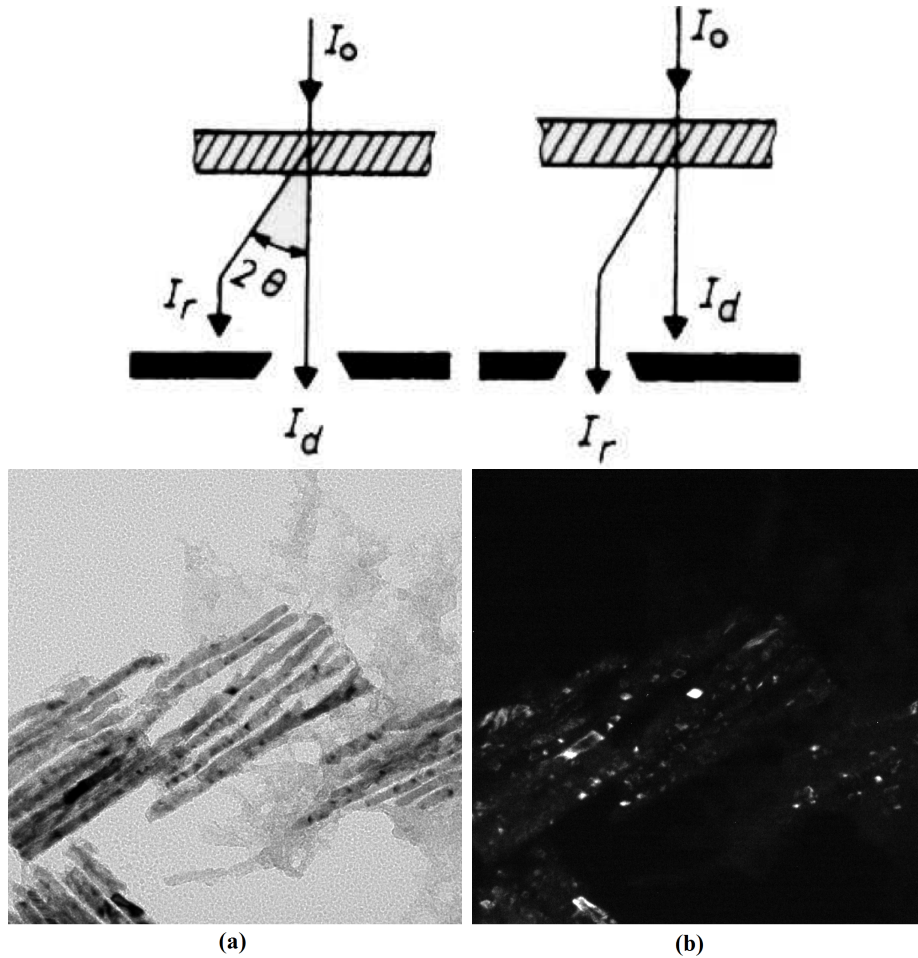


Abbildung 3.1.: Strahlengang in einem TEM.

### 3. Experimentelle Methoden



**Abbildung 3.2.:** Vergleich zwischen Hellfeld- (a) und Dunkelfeldabbildung (b) einer Probe von Ni-Nanostäben. Bei der Hellfeldabbildung trifft der Elektronenstrahl mit der Intensität  $I_0$  auf die Probe und der ungebeugte Strahl mit der Intensität  $I_d$  wird zur Bilderzeugung genutzt, während bei der Dunkelfeldabbildung ein gebeugter Strahl mit der Intensität  $I_r$  verwendet wird.

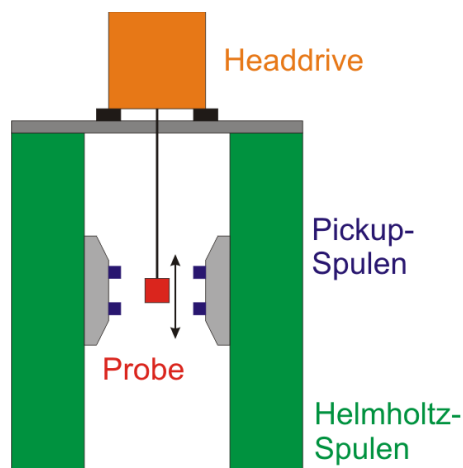


### 3.3. Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

Dieses Gerät dient zur Messung der Magnetisierung einer Probe als Funktion eines angelegten Feldes.

Die Probe wird in eine harmonische Schwingung (Frequenz 84 Hz, Amplitude wenige mm) versetzt, während sie sich im homogenen Magnetfeld eines Helmholtz-Spulenpaares (Feldbereich  $-2\text{ T}$  bis  $2\text{ T}$ ) befindet. Aufgrund der Bewegung der Probe im Feld findet eine Variation der magnetischen Flussdichte statt, die eine Spannung in den Pickup-Spulen induziert, welche in ein Probenmoment umgerechnet wird. Das Gerät ist in der Lage, magnetische Momente im Bereich zwischen  $5 \cdot 10^{-8}\text{ Am}^2$  und  $10\text{ Am}^2$  aufzulösen.

Die Probe ist an einem drehbaren Stab befestigt, dessen Stabachse senkrecht zu dem von den Helmholtz-Spulen erzeugten Magnetfeld steht (siehe Abb. 3.3). Hierdurch sind winkelabhängige Messungen ohne Probenumbau möglich.



**Abbildung 3.3.:** Schematischer Aufbau des VSM: Der Headdrive versetzt die Probe gemäß des Pfeils innerhalb des Magnetfeldes der Helmholtzspulen in Bewegung, während die Pickup-Spulen die resultierende Flussänderung detektieren.

Sollen im Templat stehende Stäbe vermessen werden, wird dieses zurechtgeschnitten und mit Kaptonband an dem Stab befestigt.

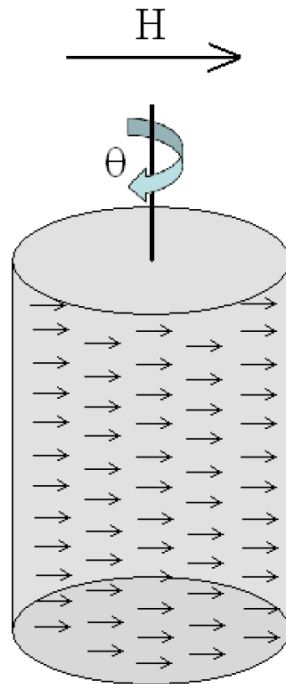
Um Ferrogele zu messen, stehen aus Teflon gefertigte Zylinder mit einem Volumen

### 3. Experimentelle Methoden

von ca. 200  $\mu\text{l}$  zur Verfügung.

Bei den Templatmessungen muss das paramagnetische Signal des Aluminiums, bei den Gelmessungen das diamagnetische Signal des Teflons von jeder Messung subtrahiert werden, um das reine Probensignal zu erhalten.

In dieser Arbeit wurden anisotrope Ferrogele untersucht. Dies muss bei den Magnetisierungsmessungen beachtet werden. Wie Abb. 3.4 zeigt, bezeichnet  $\Theta$  den Drehwinkel des zylindrischen Probenhalters um seine Achse. Im Fall  $\Theta = 0^\circ$  liegt die Vorzugsrichtung parallel zum angelegten Magnetfeld  $\mathbf{H}$ , und im Fall  $\Theta = 90^\circ$  liegt die Vorzugsrichtung der Stäbe senkrecht zu  $\mathbf{H}$ .



**Abbildung 3.4.:** VSM-Probenhalter mit Drehwinkel  $\Theta$ .

## 4. Theorie des Magnetismus

Die hergestellten Nickelstäbe sollen sowohl im Templat als auch als magnetische Phase eines Ferrogels hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften charakterisiert werden. Im folgenden Kapitel werden daher zunächst kurz das Phänomen des Magnetismus sowie die auftretenden Größen erläutert, um dann ausgehend von makroskopischen Ferromagneten den Einfluss der Reduktion der Probendimensionen auf ihre magnetischen Eigenschaften zu studieren. Auf diese Weise gelangt man zu Eindomänenteilchen, in denen die einzelnen magnetischen Momente alle entlang einer Vorzugsrichtung ausgerichtet sind.

Das einfachste theoretische Modell zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von Eindomänenteilchen ist das Stoner-Wohlfarth-Modell (SWM), welches von einer kohärenten Ummagnetisierung ausgeht. Im Rahmen des SWM wird der Zusammenhang zwischen dem Nukleationsfeld und der Koerzitivität besprochen. Basierend auf Remanenzmessungen werden die Wechselwirkungen zwischen magnetischen Partikeln sowie die Bestimmung ihrer Switchingfelddistribution behandelt. Zuletzt bildet das SWM den Rahmen für eine Methode zur Bestimmung der Formanisotropiekonstante.

Am Ende des Kapitels wird zudem gezeigt, welchen Einfluss Abweichungen vom idealen SW-Verhalten auf die magnetischen Eigenschaften von Eindomänenteilchen haben.

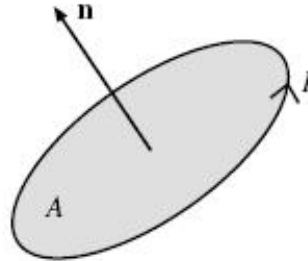
### 4.1. Der Magnetismus und seine physikalischen Größen

Magnetische Felder werden klassisch durch sich bewegende Ladungen erzeugt. Bei magnetischen Materialien sind dies nach dem stark vereinfachten Bohr'schen Atommodell die Elektronen, die um den Atomkern kreisen. Dieser Kreisstrom  $I$  schließt eine Fläche  $A$  ein (Abb. 4.1) und erzeugt nach der Maxwell'schen Theorie der Elek-

#### 4. Theorie des Magnetismus

trodyamik ein magnetisches Moment  $\mu$  mit

$$\mu = \int I \mathbf{n} dA .$$



**Abbildung 4.1.:** Erzeugung eines Magnetischen Moments durch einen Kreisstrom.

Als Vergleichsgröße definiert man das Bohr'sche Magneton, welches einen Kreisstrom beschreibt, der nach dem Bohrschen Atommodell behandelt wird:

$$\mu_B = \frac{\hbar e}{2m_e} \approx 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2,$$

wobei  $e$  die Elementarladung,  $\hbar$  das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum und  $m_e$  die Masse eines Elektrons sind.

Der elektrisch geladene, rotierende Atomkern besitzt ebenfalls ein magnetisches Moment, welches jedoch sehr gering ist und daher im Folgenden vernachlässigt wird. Obige Betrachtungen innerhalb des Bohr'schen Atommodells liefern keine vollständige Beschreibung des Magnetismus, da sie einen weiteren Drehimpuls, den Spin, welcher nur quantenmechanisch erklärt werden kann, nicht mit einbezieht. Man erhält einen zusätzlichen Beitrag zum Drehimpuls aus den nicht abgeschlossenen Elektronenschalen der Atome durch den Spindrehimpuls  $\mathbf{S}$ . Diese Betrachtung ergibt ein resultierendes atomares magnetisches Moment

$$\mu_a = g\mu_B J,$$

wobei  $g$  den Landé-Faktor und  $J$  die Gesamtspinquantenzahl bezeichnet.

Sind für ein bestimmtes Atom die Bahndrehimpulsquantenzahl  $L$  und die Spinquantenzahl  $S$  bekannt, so lässt sich der Landé-Faktor zu

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

berechnen.

## Magnetische Flussdichte, magnetische Feldstärke und Magnetisierung

Im Magnetismus unterscheidet man drei verschiedene Felder: die magnetische Flussdichte  $\mathbf{B}$ , die magnetische Feldstärke  $\mathbf{H}$  und die Magnetisierung  $\mathbf{M}$ . Diese sind wie folgt verknüpft:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (4.1)$$

wobei  $\mu_0$  die Permeabilität des Vakuums bezeichnet. Die magnetische Feldstärke  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{ext}} - N_d \cdot \mathbf{M}$  ( $N_d$  Entmagnetisierungsfaktor) bzw. die magnetische Flussdichte  $\mathbf{B}$  sind also nicht die von außen angelegten Magnetfelder, sondern ergeben sich als interne Felder aus dem externen Feld  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ , der Geometrie der Probe und der Magnetisierung. Nichtsdestotrotz wird im Folgenden  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$  kurz mit  $\mathbf{H}$  bezeichnet. Für viele Materialien (Dia- und Paramagnete bei nicht zu tiefen Temperaturen) hängt die Magnetisierung linear von der Feldstärke ab. Es gilt

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad (4.2)$$

wobei  $\chi$  als magnetische Suszeptibilität bezeichnet wird. Bei Ferromagneten, die bei einer Messung von  $M$  gegen  $H$  eine Hysterese aufweisen, kann  $\chi$  nicht eindeutig bestimmt werden. Um Ferromagnete dennoch mit anderen Materialien vergleichen zu können, definiert man eine effektive Suszeptibilität  $\chi_{\text{eff}} = \frac{\Delta M}{\Delta H}$ .

Die Suszeptibilität beschreibt also die Reaktion der Magnetisierung auf ein Magnetfeld und eignet sich zur magnetischen Klassifizierung von Materialien (vgl. Tabelle 4.1).

Typ	$\chi$
diamagnetisch	$\approx -10^{-5}$
paramagnetisch	$\approx +10^{-3}$
ferromagnetisch	$\gg 1$

**Tabelle 4.1.:** Übersicht der verschiedenen Arten von Magnetismus.

Dia- und Paramagnete bestehen jeweils aus einem (Langevin'schen) Anteil, der von den an ein Gitteratom quasigebundenen Elektronen herrührt, und einem (Landau'schen bei Diamagneten bzw. Pauli'schen bei Paramagneten) Anteil, der von den quasifreien Leitungselektronen stammt. In Leitern treten beide Anteile auf, in Isolatoren nur der erstere.

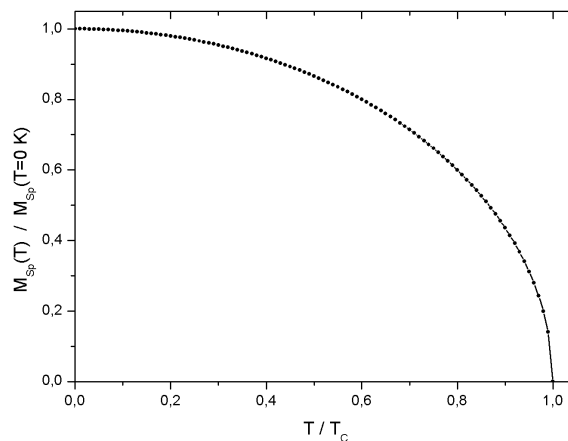
## 4. Theorie des Magnetismus

Die diamagnetische Suszeptibilität der Leitungselektronen ist vom Betrag her ungefähr  $1/3$ -mal so groß wie die paramagnetische Suszeptibilität der Leitungselektronen. Für Metalle mit verschwindendem Gesamtspin entscheidet das Verhältnis zwischen der diamagnetischen Suszeptibilität der Gitteratome ( $\chi \approx -10^{-5}$ ) und der insgesamt paramagnetischen Suszeptibilität der Leitungselektronen ( $\chi \approx +10^{-3}$ ), ob das Metall dia- oder paramagnetisch ist. Bei Ferromagneten wechselwirken im Gegensatz zu Paramagneten die einzelnen Spins miteinander.

Da die Template mit Nickel, einem ferromagnetischen Material, befüllt werden, behandelt diese Arbeit hauptsächlich den Ferromagnetismus, welcher nun genauer betrachtet wird.

### 4.2. Ferromagnetismus

Ferromagnete weisen aufgrund ihrer miteinander wechselwirkenden Spins selbst bei Fehlen eines äußeren Magnetfelds eine spontane Magnetisierung  $M_{SP}$  auf. Auch beim Ferromagneten steht die Ausrichtung der Spins in Konkurrenz zu ihrer thermischen Energie. Folglich nimmt die Magnetisierung mit steigender Temperatur ab (siehe Abb. 4.2). Unterhalb der sogenannten Curie-Temperatur  $T_C$  existiert eine spontane Magnetisierung, welche bei Annäherung an  $T_C$  kontinuierlich abnimmt und schließlich bei  $T = T_C$  verschwindet. Des Weiteren zeigen Ferromagnete Hystereseeffekte:



**Abbildung 4.2.:** Schematische Darstellung des Verlaufs der Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung  $M_{SP}$  eines Ferromagneten.

Abb. 4.3 zeigt die Reaktion der Magnetisierung eines Ferromagneten auf ein von außen angelegtes Magnetfeld  $H$ . Man sieht, dass  $M(H)$  keine eindeutige Funktion

mehr ist.

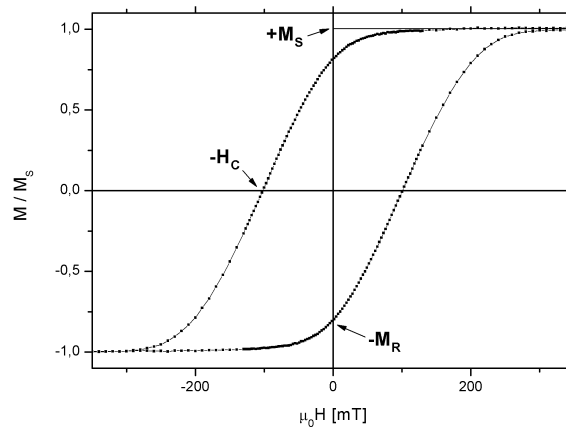


Abbildung 4.3.: Hysterese eines Ferromagneten.

Eine Hystereseschleife wird durch folgende Kenngrößen charakterisiert (siehe Abb. 4.3):

- Sättigungsmagnetisierung  $M_S$ ,
- remanente Magnetisierung oder Remanenz  $M_r$ ,
- Koerzitivfeldstärke  $H_C$ .

Die Remanenz beschreibt den Wert von  $M$ , der sich einstellt, wenn das äußere Feld abgeschaltet wird.

Die Koerzitivfeldstärke ist der Wert des Feldes, welchen man benötigt, um die Magnetisierung aus dem remanenten Zustand auf Null zu reduzieren. Materialien mit geringen Koerzitivfeldstärken werden als weichmagnetisch, solche mit hohen Koerzitivfeldstärken als hartmagnetisch bezeichnet.

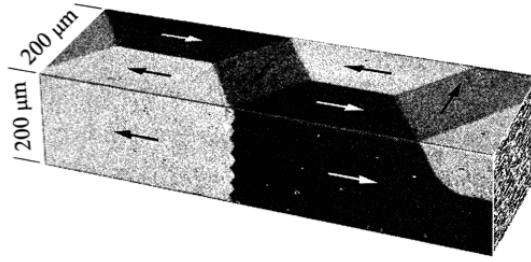
Nun wird der Einfluss der Reduktion der Probengröße untersucht.

### 4.2.1. Eindomänenteilchen

Eine weitere Eigenschaft von Ferromagneten ist die Domänenbildung (siehe Abb. 4.4). Unterhalb der Curie-Temperatur ist ein Ferromagnet in Bereiche gleicher Magnetisierung (sogenannte Domänen oder Weiss'sche Bezirke) aufgeteilt, die einige hundert  $\mu\text{m}$  groß sein können. Auch wenn Ferromagnete unterhalb der Curie-Temperatur eine spontane Magnetisierung aufweisen, sind makroskopische ferromagnetische Proben nicht unbedingt nach außen magnetisch, denn die Domänen sind

#### 4. Theorie des Magnetismus

oft so angeordnet, dass die Probe insgesamt kein resultierendes magnetisches Moment aufweist. Die Abbildungen 4.5 (b) und (c) zeigen, dass die Domänenbildung

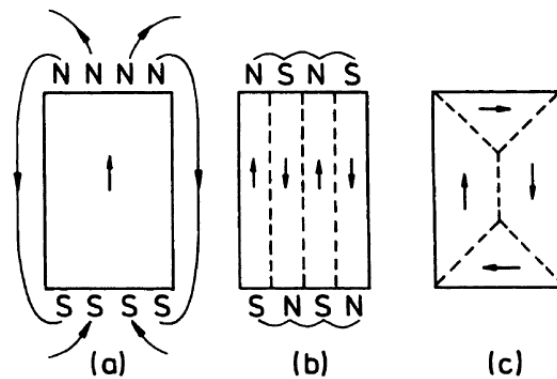


**Abbildung 4.4.:** Domänenbildung eines Ferromagneten (aus [31]).

zu einer Verringerung des magnetischen Streufeldes und damit zur Minimierung der Streufeldenergie gegenüber einem Zustand mit nur einer Domäne (Abb. 4.5 (a)) führt. Da es aufgrund der Austauschwechselwirkung energetisch günstiger ist, ändert sich die Magnetisierung von einer Domäne zur nächsten nicht sprunghaft, sondern Schritt für Schritt innerhalb der sogenannten Blochwand (Abb. 4.6), für deren Dicke  $d$  gilt [35]:

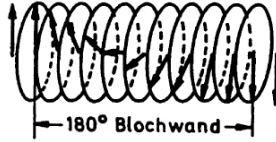
$$d = \sqrt{\frac{2\pi^2 AS^2}{K_1 a}}. \quad (4.3)$$

Hierbei sind  $A$  die Austauschkonstante,  $S$  die Spinquantenzahl,  $K_1$  die Anisotropiekonstante und  $a$  die Gitterkonstante.



**Abbildung 4.5.:** Ursache der Domänenstruktur bei Ferromagneten, siehe Text, (aus [35]).





**Abbildung 4.6.:** Schematische Darstellung der Spinorientierung in einer 180°-Bloch-Wand (aus [35]).

Die Domänenbildung ist jedoch auch mit einem gewissen Energieaufwand verbunden, welcher mit der Entstehung ihrer Wände einhergeht. Ein Eindomänenteilchen entsteht dann, wenn die Größe eines ferromagnetischen Partikels so weit verringert wird, dass die Energie, welche für die Bildung einer Blochwand aufgebracht werden müsste, die Reduzierung der Streufeldenergie nicht mehr kompensiert.

Ross und andere konnten mit Hilfe mikromagnetischer Berechnungen zeigen, dass bei Stäben mit einem Aspektverhältnis (= Stablänge / Stabdurchmesser)  $n > 3$  für den kritischen Stabdurchmesser

$$D_{\text{krit, Stab}} \approx 3.5 \cdot \frac{\sqrt{A}}{M_S} \quad (4.4)$$

gilt<sup>1</sup> [19]. Setzt man für die Austauschkonstante  $A$  und für die Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  die entsprechenden Werte von Nickel ein, so erhält man für den kritischen Stabdurchmesser  $D_{\text{krit, Stab}} = 64$  nm. Alle in dieser Arbeit untersuchten Stäbe haben einen Stabdurchmesser  $D$ , für welchen  $D < D_{\text{krit, Stab}}$  gilt. Die magnetischen Eigenschaften dieser Eindomänenteilchen können theoretisch am einfachsten durch das Stoner-Wohlfarth-Modell beschrieben werden, welches im Folgenden vorgestellt wird.

### 4.3. Das Stoner-Wohlfarth-Modell

Das Stoner-Wohlfarth-Modell (SWM) behandelt ein Ensemble von magnetisch nicht wechselwirkenden Eindomänenteilchen mit formanisotropiebedingter uniaxialer Anisotropie und homogener Magnetisierung  $\mathbf{M}$ .

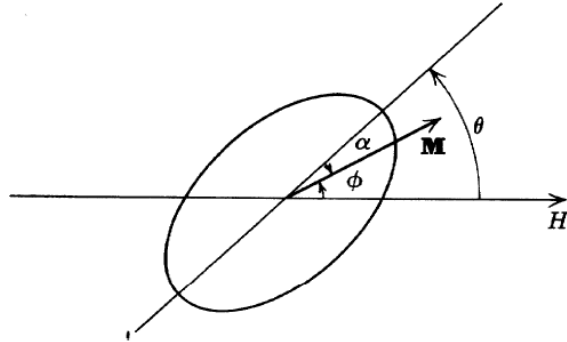
Das SWM betrachtet prolate Rotationsellipsoide, welche entlang der langen Stabachse homogen magnetisiert sind. Der Magnetisierungsvektor  $\mathbf{M}$  rotiert hierbei aus

<sup>1</sup>Ausnahmsweise ist der angegebene Ausdruck im cgs-System gegeben.

#### 4. Theorie des Magnetismus

der leichten Richtung<sup>2</sup> durch kohärente Drehung der einzelnen magnetischen Momente heraus. Dies bedeutet, dass alle magnetischen Einzelmomente den gleichen Winkel  $\phi$  mit dem externen Magnetfeld  $\mathbf{H}$  einschließen (Abb. 4.7).

Zur Bestimmung dieses Winkels müssen die Minima der Energiedichte bestimmt werden.



**Abbildung 4.7.:** Ein prolaten Rotationsellipsoid, dessen leichte Richtung mit einem äußeren Magnetfeld den Winkel  $\phi$  und mit der großen Halbachse den Winkel  $\alpha$  einschließt [20].

Innerhalb eines Rotationsellipsoids wird das magnetische Feld entlang einer Hauptrotationsachse durch

$$\mathbf{H}_i = \mathbf{H}_a - N\mathbf{M} = \mathbf{H}_a + \mathbf{H}_D \quad (4.5)$$

beschrieben [32]. Hierbei ist  $\mathbf{H}_D$  das Entmagnetisierungsfeld und  $N$  der entsprechende Entmagnetisierungsfaktor. Im System der Hauptträgheitsachsen gilt:

$$\sum N_i = 1 = N_{\parallel} + 2N_{\perp}. \quad (4.6)$$

Die polare Achse des Ellipsoids gibt die leichte Richtung an und bildet mit der Richtung des äußeren Magnetfeldes den Winkel  $\Theta$ . Mit  $\alpha = \Theta - \phi$  ergibt sich für die Entmagnetisierungsenergie nach H. Koop [20]

---

<sup>2</sup>Die leichte Richtung ist im Zusammenhang mit magnetischer Anisotropie zu sehen. Sie stellt die Vorzugsrichtung für die Magnetisierung dar.

$$E_D = \frac{1}{2}\mu_0 M_{Sp}^2 (N_{\parallel} \cos^2(\alpha) + N_{\perp} \sin^2(\alpha)) \quad (4.7)$$

$$= \frac{1}{2}\mu_0 M_{Sp}^2 (N_{\parallel}(1 - \sin^2(\alpha)) + N_{\perp} \sin^2(\alpha)) \quad (4.8)$$

$$= \frac{1}{2}\mu_0 M_{Sp}^2 (N_{\perp} - N_{\parallel}) \sin^2(\alpha) + \frac{1}{2}\mu_0 M_{Sp}^2 N_{\parallel}. \quad (4.9)$$

Nun kann  $K_{FA} = \frac{1}{2}\mu_0 M_{Sp}^2 (N_{\perp} - N_{\parallel})$  als Formanisotropiekonstante definiert werden. Unter Vernachlässigung der magnetokristallinen sowie der Oberflächenanisotropie ergibt sich die Energiedichte eines Rotationsellipsoiden im äußeren Feld  $\mathbf{H}_a$  als Summe der Zeeman- und Entmagnetisierungsenergie:

$$E = K_{FA} \sin^2(\alpha) - \mu_0 H_a M_{Sp} \cos(\phi) + \frac{1}{2}\mu_0 M_{Sp}^2 N_{\parallel}. \quad (4.10)$$

Definiert man  $H_K = \frac{2K_{FA}}{\mu_0 M_{Sp}}$  und  $h = \frac{H_a}{H_K}$ , so folgt für die reduzierte Energiedichte

$$\epsilon = \frac{E}{2K_{FA}} = \frac{1}{2} \sin^2(\Theta - \phi) - h \cos(\phi) + \frac{1}{2} \frac{N_{\parallel}}{N_{\perp} - N_{\parallel}}. \quad (4.11)$$

Der Magnetsierungsvektor richtet sich in einem Feld  $\mathbf{H}_a$  so aus, dass die Gesamtenergie minimal wird. Also muss die erste Ableitung nach dem Winkel  $\phi$  verschwinden:

$$\frac{d\epsilon}{d\phi} = h \sin(\phi) - \sin(\Theta - \phi) \cdot \cos(\Theta - \phi) = 0 \quad (4.12)$$

und die zweite Ableitung nach  $\phi$  größer Null sein:

$$\frac{d^2\epsilon}{d\phi^2} = h \cos(\phi) + \cos^2(\Theta - \phi) - \sin^2(\Theta - \phi) > 0. \quad (4.13)$$

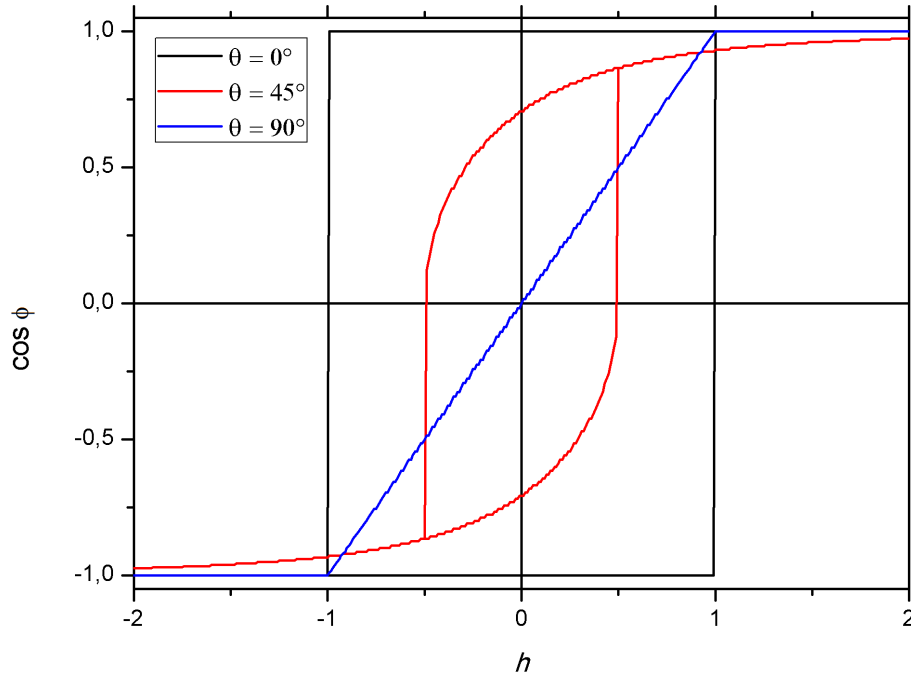
Der sich aus den Gleichungen (4.12) und (4.13) ergebende Verlauf für  $\cos \phi$  als Funktion von  $h$  ist nun abhängig vom Winkel  $\Theta$ , welcher von der leichten Richtung und dem Vektor des von außen angelegten Feldes eingeschlossen wird. Im Folgenden werden die drei Fälle  $\Theta = 0^\circ$ ,  $\Theta = 45^\circ$  und  $\Theta = 90^\circ$  genauer betrachtet [20]:

1.  $\Theta = 0^\circ$  (Abb. 4.8): In diesem Fall kehrt sich die Magnetisierung exakt mit Erreichen des kritischen Feldes  $h = \pm 1$  um und man erhält eine rechteckige Hyterese.
2.  $\Theta = 45^\circ$  (Abb. 4.8): Mit zunehmendem Gegenfeld dreht  $\mathbf{M}$  aus der leichten Richtung entgegen der Formanisotropie in Feldrichtung heraus, um nach dem Erreichen des kritischen Feldes  $h = \pm 0.5$  einen irreversiblen Sprung zu machen.

#### 4. Theorie des Magnetismus

3.  $\Theta = 90^\circ$  (Abb. 4.8): Die Magnetisierung richtet sich in Abwesenheit eines Magnetfeldes entlang der leichten Richtung aus. Steigt das Magnetfeld an, so dreht sich die Magnetisierung in Feldrichtung. Es ergibt sich eine hysteresefreie Magnetisierungskurve, welche durch den Ursprung läuft und bei  $h = \pm 1$  in Sättigung geht.

Für  $0^\circ \leq \Theta < 90^\circ$  treten sowohl reversible als auch irreversible (aber nicht mit Domänen verbundene) Ummagnetisierungsprozesse auf.



**Abbildung 4.8.:** Ausrichtung der Magnetisierung eines Eindomänenteilchens als Funktion des äußeren Magnetfeldes im Stoner-Wolfarth-Modell.

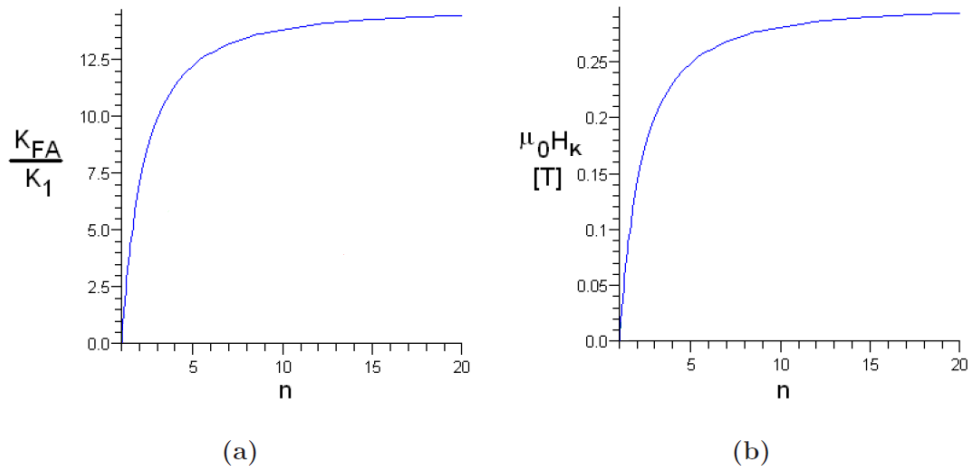
Das kritische Feld  $h = H_A/H_K = \pm 1$  kann bei  $\Theta = 0^\circ$  als die Koerzitivität des ferromagnetischen Eindomänenpartikels definiert werden. Dementsprechend lässt sich die Koerzitivität eines Stoner-Wohlfarth-Teilchens mit  $H_K = H_A$  berechnen. Zudem kann die Formanisotropiekonstante  $K_{FA}$  aus Gl. (4.10) mit Hilfe von Gleichung (4.6) zu

$$K_{FA} = \frac{1}{4} \mu_0 M_{Sp}^2 (1 - 3N_{\parallel}) \quad (4.14)$$

umgeschrieben werden. Für einen Rotationsellipsoiden mit dem Aspektverhältnis  $n$  (Verhältnis von langer zu kurzer Achse) erhält man für den Entmagnetisierungsfaktor entlang der Hauptrotationsachse [34]

$$N_{\parallel} = \frac{1}{n^2 - 1} \left[ \frac{n}{2(n^2 - 1)^{1/2}} \cdot \ln \left( \frac{n + (n^2 - 1)^{1/2}}{n - (n^2 - 1)^{1/2}} - 1 \right) \right]. \quad (4.15)$$

Nun kann die Formanisotropiekonstante nach dem SWM als Funktion des Aspektverhältnisses mit der Kristallanisotropiekonstante  $K_1$  (bei Nickel:  $K_1 = -0.5 \cdot 10^4$  J/m<sup>3</sup> [4]) verglichen werden. Es zeigt sich, dass bereits für kleine Aspektverhältnisse die Formanisotropie über die Kristallanisotropie dominiert (Abb. 4.9, (a)). Daher ist es naheliegend, den Einfluss der magnetokristallinen Anisotropie auf die Anisotropie der Nickel-Nanostäbe zu vernachlässigen. In Abb. 4.9 (b) sind zudem die erwarteten Koerzitivfeldstärken für Nickel-Stäbe als Funktion des Aspektverhältnisses aufgetragen. Für Nickel-Stäbe mit dem Aspektverhältnis  $n = 10$  ergibt sich für die erwartete Koerzitivität  $\mu_0 H_C^{SWM} = 285$  mT. Außerdem fällt auf, dass der Einfluss des Aspektverhältnisses auf die Koerzitivität und die Formanisotropiekonstante ab  $n \geq 10$  nur noch unmerklich zunimmt. Wie zu Beginn des Abschnittes bereits erwähnt wurde,

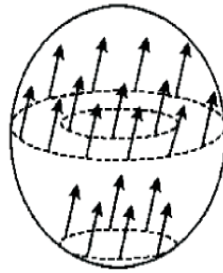


**Abbildung 4.9.:** (a) Quotient aus der Formanisotropiekonstante des SWM und der Kristallanisotropiekonstante  $K_1$  für Nickel-Stäbe mit dem Aspektverhältnis  $n$ . (b) Vergleich der erwarteten Koerzitivfeldstärken im Rahmen des SWM.

wird im SWM von einem kohärenten Magnetisierungsumkehrprozess ausgegangen, welcher nun detailliert behandelt werden soll.

### 4.3.1. Kohärente Rotation: Magnetisierungs-umkehr im Rahmen des Stoner-Wohlfarth-Modells

Stoner und Wohlfarth nehmen im Rahmen ihres Modells einen Magnetisierungs-umkehrprozess an, in dessen Verlauf der homogen magnetisierte Zustand erhalten bleibt. Dies bedeutet, dass auch während des Umklappens die atomaren magnetischen Momente parallel zueinander orientiert sind (Abb. 4.10). Daher wird dieser Prozess als kohärente Rotation bezeichnet.

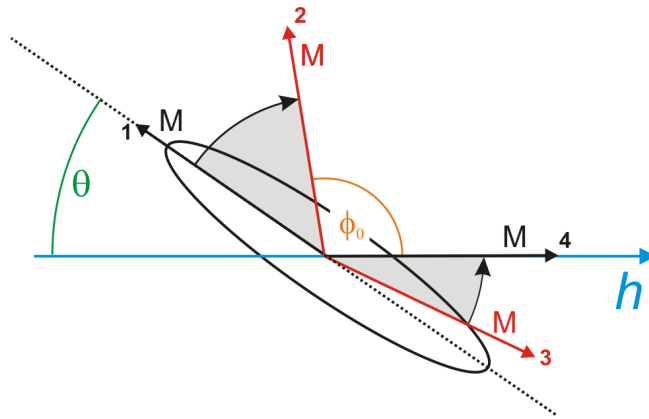


**Abbildung 4.10.:** Schematische Darstellung der kohärenten Magnetisierungs-umkehr in einem homogenen Ellipsoid (aus [1]).

Auf den Magnetisierungsvektor eines SW-Teilchens (prolater Ellipsoid) in einem homogenen externen Magnetfeld wirkt i.A. ein Drehmoment, welches ihn gegen die Anisotropieenergie aus der langen Achse des Ellipsoids herausdreht. Dieser Winkel steigt mit dem externen Feld stetig an. Jedoch tritt bei Erreichen eines kritischen Winkels eine energetische Instabilität auf. Nun ist es energetisch günstiger, die Richtung des Magnetisierungsvektors umzukehren und ihn leicht aus dem Ellipsoid in Feldrichtung herauszudrehen (Flip, Abb. 4.11). Diese energetische Instabilität ist mit einem kritischen Wert des äußeren Feldes, dem sogenannten Nukleationsfeld  $h_N$ , verknüpft [27]. Zu diesem kritischen Feld gehört ein kritischer Winkel  $\phi_0$  zwischen dem äußeren Feld und dem Magnetisierungsvektor. Im Folgenden werden diese kritischen Werte durch eine exemplarische Rechnung, die auf den Rechnungen zur Energieminimierung in Kapitel 4.3 beruht, bestimmt [28].

Auch das Nukleationsfeld  $h_N$ , welches einen bestimmten Wert des äußeren Feldes darstellt, muss Gleichung (4.11) der reduzierten Energiedichte erfüllen:

$$\epsilon = -h_N \cos \phi_0 + \frac{1}{2} \sin^2(\Theta - \phi_0) + \frac{1}{2} \frac{N_{\parallel}}{N_{\perp} - N_{\parallel}}. \quad (4.16)$$



**Abbildung 4.11.:** Schematische Darstellung des kohärenten Rotations- und Flipvorgangs (siehe Text). Die Markierung „1“ zeigt den Magnetisierungsvektor  $\mathbf{M}$  eines Rotationsellipsoids in Abwesenheit eines externen Feldes. Zwischen „1“ und „2“ dreht sich der Magnetisierungsvektor mit steigendem Gegenfeld kontinuierlich aus dem Ellipsoid heraus. „2“ stellt den zum Nukleationsfeld  $h_N$  gehörigen Magnetisierungsvektor dar. Dieser schließt mit dem externen Feld den Winkel  $\phi_0$  ein und „flips“ in die mit „3“ markierte Orientierung. Steigt das Feld nun weiter an, so rotiert der Magnetisierungsvektor kontinuierlich weiter in Richtung des angelegten Feldes. „4“ stellt die Ausrichtung des Magnetisierungsvektors bei unendlich großem Gegenfeld dar.

#### 4. Theorie des Magnetismus

Aufgrund von Gleichung (4.16) wird die Winkelabhängigkeit von  $h_N(\Theta)$  aus den beiden folgenden Gleichungen bestimmt, welche äquivalent zur Bestimmung eines Sattelpunkts der  $\epsilon(\phi)$ -Kurve sind:

$$\frac{d\epsilon}{d\phi_0} = h_N \sin \phi_0 - \sin(\Theta - \phi_0) \cos(\Theta - \phi_0) = 0 \quad (4.17)$$

$$\Rightarrow 2h_N \sin \phi_0 = \sin(2(\Theta - \phi_0)) \quad (4.18)$$

und

$$\frac{d^2\epsilon}{d\phi_0^2} = h_N \cos \phi_0 + \cos^2(\Theta - \phi_0) - \sin^2(\Theta - \phi_0) = 0 \quad (4.19)$$

$$\Rightarrow -h_N \cos \phi_0 = \cos(2(\Theta - \phi_0)). \quad (4.20)$$

Durch Quadrieren und Addieren der Gleichungen (4.18) und (4.20) ergibt sich

$$4h_N^2 \sin^2 \phi_0 + h_N^2 \cos^2 \phi_0 = 1. \quad (4.21)$$

Löst man Gleichung (4.21), so ergibt sich folgende Beziehung zwischen  $h_N$  und dem kritischen Winkel  $\phi_0$ :

$$\sin^2 \phi_0 = \frac{1 - h_N^2}{3h_N^2}, \quad (4.22)$$

$$\cos^2 \phi_0 = \frac{4h_N^2 - 1}{3h_N^2}. \quad (4.23)$$

Durch Division der beiden Gleichungen (4.18) und (4.20) erhält man

$$-2 \tan \phi_0 = \tan(2(\Theta - \phi_0)) = \tan(-2\psi) = -\tan(2\psi), \quad (4.24)$$

$$2 \tan \phi_0 = \tan(2\psi) = \frac{2 \tan \psi}{1 - \tan^2 \psi} \quad (4.25)$$

mit  $\psi = \phi_0 - \Theta$ . Gleichung (4.25) kann aber auch als

$$2 \tan \phi_0 = 2 \tan(\Theta + \psi) = \frac{2(\tan \Theta + \tan \psi)}{1 - \tan \Theta \tan \psi} \quad (4.26)$$

geschrieben werden. Gleichsetzen der Ausdrücke (4.25) und (4.26) ergibt

$$\tan \Theta = \tan^3 \psi \quad \Rightarrow \quad \tan \psi = \tan^{1/3} \Theta. \quad (4.27)$$

Definiert man nun  $t := \tan^{1/3} \Theta$ , so folgt

$$\phi_0 = \psi + \Theta = \Theta + \arctan(t) \quad (4.28)$$



und

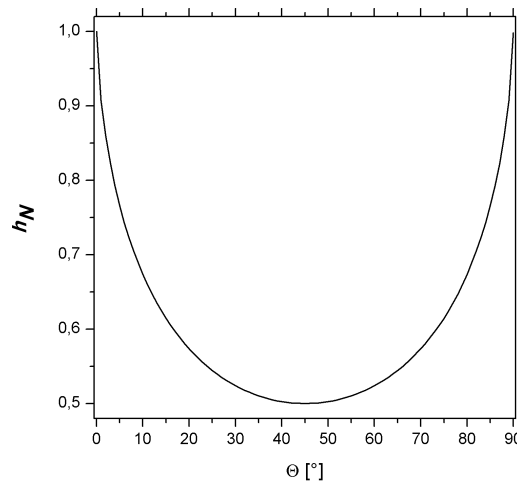
$$\tan \phi_0 = \frac{\tan \Theta + t}{1 - t \tan \Theta} = \frac{t}{1 - t^2}, \quad (4.29)$$

$$\tan^2 \phi_0 = \frac{t^2}{(1 - t^2)^2} = \frac{1 - h_N^2}{4h_N^2 - 1}. \quad (4.30)$$

Nun ergibt sich aus Gleichung (4.30) das kritische Feld  $h_N(\Theta)$  zu

$$h_N = \pm \frac{\sqrt{1 - t^2 + t^4}}{1 + t^2}. \quad (4.31)$$

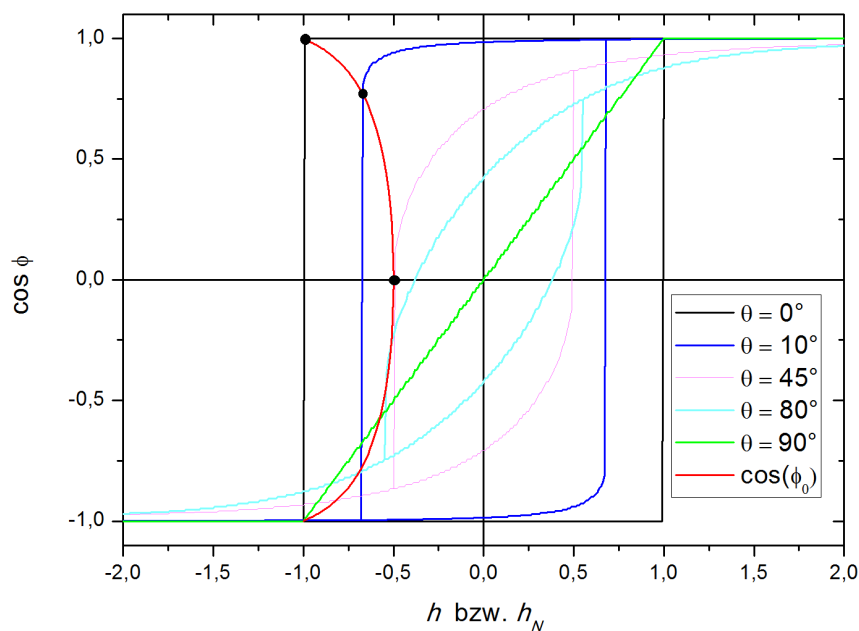
Der Verlauf des kritischen Feldes  $h_N$  gemäß Gleichung (4.31) als Funktion des Winkels  $\Theta$  ist in Abb 4.12 dargestellt.



**Abbildung 4.12.:** Theoretischer Verlauf des Nukleationsfeldes  $h_N$  als Funktion des Winkels  $\Theta$  zwischen leichter Richtung  $\mathbf{n}$  und angelegtem Feld  $\mathbf{H}$  für die kohärente Rotation.

Nachdem der kohärente Magnetisierungsumkehrprozess behandelt und das Nukleationsfeld eingeführt ist, stellt sich nun die Frage nach dem Zusammenhang zwischen dem Nukleationsfeld und der Koerzitivität.

Vergleicht man die Winkelabhängigkeit des Koerzitivfeldes mit der des Nukleationsfeldes, so ist zu beachten, dass dies nicht von vornherein denselben Zustand darstellt. Das Koerzitivfeld  $h_C$  beschreibt den Wert des angelegten Feldes, welcher notwendig ist, um die Remanenz auf Null zu setzen (Abb. 4.13). Die theoretische Größe des Nukleationsfeldes  $h_N$  hingegen spiegelt den mathematischen Umstand wieder, dass die Energiebarriere zwischen den beiden relevanten „Magnetisierungsästen“ verschwindet.

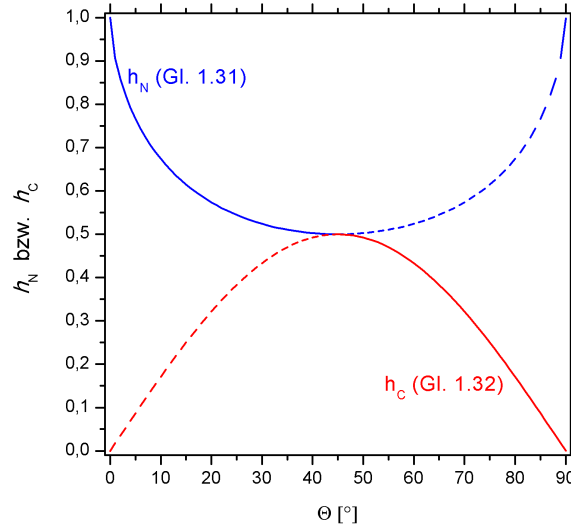


**Abbildung 4.13.:** Verlauf der Magnetisierung nach dem Stoner-Wohlfarth-Modell als Funktion des Feldes  $h$  für verschiedene Winkel  $\Theta$  und Verlauf des Cosinus des kritischen Winkels  $\phi_0$  als Funktion des Nukleationsfeldes  $h_N$ .

Trägt man den Verlauf des kritischen Winkels  $\cos \phi_0$ , welcher den Punkt einer Hysterese angibt, bei dem die irreversible Änderung in der Magnetisierungsrichtung eintritt, zusammen mit der entsprechenden Hystereseschleife in ein Koordinatensystem ein (Abb. 4.13), so zeigt sich, dass sich für  $\Theta = 0^\circ$  die beiden Kurven bei  $h = -1$  schneiden. Dies bedeutet, dass die theoretische Größe des Nukleationsfeldes im Rahmen des Stoner-Wohlfarth-Modells mit der Größe des Koerzitivfeldes übereinstimmt. Diese Tatsache bleibt bis zu einem Winkel von  $\Theta = 45^\circ$  erhalten. Betrachtet man Hysteresen für Winkel  $\Theta > 45^\circ$ , so erkennt man, dass der Betrag des Nukleationsfeldes  $|h_N|$  größer ist als der des reduzierten Koerzitivfeldes  $|h_C|$ . Hieraus folgt, dass eine Änderung in der Magnetisierungsrichtung erst auftritt, nachdem die Magnetisierung schon zu Null reduziert wurde. Dies bedeutet, dass für  $\Theta > 45^\circ$   $h_N \neq h_C$  gilt. Aharoni bedachte dies in seinen Berechnungen zur Winkelabhängigkeit des Koerzitivfeldes [29]. Unter der Annahme, dass beim Erreichen des Koerzitivfeldes der Winkel  $\phi$  zwischen der Magnetisierung und dem äußeren Feld gerade gleich  $90^\circ$  ist, d.h.  $\cos \phi = 0$  gilt, und unter Identifizierung von  $h_N$  aus Gleichung (4.17) mit der Größe des reduzierten Koerzitivfeldes  $-h_C$ , kann mit  $\phi = 90^\circ$  der Zusammenhang

$$h_C = \frac{1}{2} \sin 2\Theta \quad \text{für } \Theta > 45^\circ \quad (4.32)$$

hergeleitet werden. Die daraus resultierenden Verläufe des reduzierten Koerzitivfeldes  $h_C$  als Funktion des Winkels ist für kohärente Rotation in Abbildung 4.14 dargestellt.



**Abbildung 4.14.:** Winkelabhängigkeit des reduzierten Koerzitivfeldes, welches sich bis zu  $\Theta = 45^\circ$  aus  $h_N$  nach Gleichung (4.31) (Fortführung blau gestrichelt) und ab  $\Theta = 45^\circ$  aus  $h_C$  nach Gleichung (4.32) (Fortführung rot gestrichelt) zusammensetzt.

Wie in Kapitel 4.2 bereits erwähnt, wird eine Hysterese neben der Koerzitivität, durch die Remanenz charakterisiert (Abb. 4.3). Daher werden im Folgenden verschiedene Remanenzmessungen beschrieben und im Rahmen des Stoner-Wohlfarth-Modells zueinander in Beziehung gesetzt.

### 4.3.2. Remanenz von Ensembles aus Stoner-Wohlfarth-Teilchen

Zunächst werden zwei Arten von Remanenzmessungen vorgestellt [23]:

1. Entmagnetisierungsremanenz  $m_d$ :

Eine durch das Feld  $+H_{\text{Sätt}}$  gesättigte Probe wird einem Gegenfeld  $-H_1$  ausgesetzt, welches nach kurzer Zeit wieder abgeschaltet wird. Nun wird die sich

#### 4. Theorie des Magnetismus

einstellende remanente Magnetisierung  $M_d(H_1)$  gemessen. Um den nächsten Messpunkt zu erhalten, wird die Probe erneut mit  $+H_{\text{Sätt}}$  gesättigt, ein neues Gegenfeld angelegt, für welches  $|H_2| > |H_1|$  gilt. Dieses wird abgeschaltet und erneut die remanente Magnetisierung gemessen. Der Vorgang wird so oft wiederholt, bis der Betrag des Gegenfeldes gleich dem Betrag des Sättigungsfeldes ist. Auf diese Weise erhält man  $M_d(H)$  mit  $H = 0 \dots H_{\text{Sätt}}$ .

Alle so erhaltenen Messungen können auf die Maximalremanenz normiert werden:

$$m_d(H) := \frac{M_d(H)}{M_d(0)}. \quad (4.33)$$

#### 2. Die Magnetisierungsremanenz $m_r$ :

Hier geht man vom Zustand  $M(H = 0) = 0^3$  aus. Nach Anlegen eines Feldes wird dieses abgeschaltet und die Remanenz  $M_r(H)$  gemessen. Im nächsten Schritt wird ein etwas größeres Feld angelegt, abgeschaltet und die Remanenz gemessen. Dieses Vorgehen wird bis zum Erreichen von  $H_{\text{Sätt}}$  fortgesetzt.

Auch der auf diese Weise erhaltene Zusammenhang  $M_r(H)$  kann auf die Maximalremanenz  $M_r(H_{\text{Sätt}})$  normiert werden:

$$m_r(H) := \frac{M_r(H)}{M_r(H_{\text{Sätt}})}. \quad (4.34)$$

Bei der Entmagnetisierungsremanenz zeigen zunächst alle magnetischen Momente in dieselbe Richtung. Bei der Magnetisierungsremanenz und den vorliegenden anisotropen Proben sind jedoch ebenso viele in diese, wie in die entgegengesetzte Richtung orientiert. Daher ist die gesamte Änderung der magnetischen Momente bei der Entmagnetisierungsremanenz doppelt so hoch wie bei der Magnetisierungsremanenz. Dies spiegelt sich in dem Zusammenhang

$$m_d(H) + 2m_r(H) = 1 \quad \Leftrightarrow \quad m_d(H) = 1 - 2m_r(H) \quad (4.35)$$

wieder, welcher u.a. auch von Thamm detailliert hergeleitet wurde [23].

Trägt man also  $\Delta m_H := m_d(H) - (1 - 2m_r(H))$  gegen  $H$  auf, so sollte der Wert dieses Ausdrucks für alle  $H$  verschwinden. Abweichungen von einer Gerade sprechen für ein Abweichen des Systems von einem idealen Stoner-Wohlfarth-Verhalten und

---

<sup>3</sup>Da diese Messung entscheidend von der Präparation des Ausgangszustandes  $M(H = 0) = 0$  abhängt, wurde die Probe zunächst durch ein Wechselfeld mit abklingender Amplitude (beginnend bei  $H_{\text{Sätt}}$ ) entmagnetisiert.

insbesondere für die Existenz von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Dieser Plot ist als Henkel-Plot bekannt und wird vielfach dazu verwendet, Wechselwirkungen zwischen Teilchen in einem Ensemble qualitativ zu analysieren [24, 25]:

1.  $\Delta m_H > 0$ : Die Wechselwirkung fördert den Magnetisierungsprozess.
2.  $\Delta m_H < 0$ : Die Wechselwirkung wirkt dem Magnetisierungsprozess entgegen.

Es sei aber darauf hingewiesen, dass diese Interpretation nicht immer richtig sein muss, denn es gibt Systeme nicht wechselwirkender Eindomänenteilchen mit mehrachsiger Anisotropie [26], welche ein  $\Delta m_H \neq 0$  aufweisen, und es gibt Systeme, bei denen trotz vorhandener Wechselwirkungen  $\Delta m_H = 0$  gilt, da sich diese gegenseitig aufheben.

Abschließend lässt sich sagen, dass  $\Delta m_H = 0$  eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung dafür ist, dass es sich bei dem vorliegenden System um eine ideales Ensemble von nichtwechselwirkenden SW-Teilchen handelt.

Neben der soeben vorgestellten Analyse eignen sich Remanenzmessungen zudem, um die sogenannte Switchingfelddistribution zu bestimmen.

### 4.3.3. Switchingfelddistribution

Bei einem idealen Stoner-Wohlfarth-Ensemble von prolaten Ellipsoiden, deren große Hauptachse parallel zum angelegten Feld ist, würde man eine rechteckige Hysterese (Abb. 4.8) beobachten und alle magnetischen Momente würden bei einem charakteristischen Feld kohärent umklappen. Reale Hysteresen zeigen hingegen abgerundete Ecken. Dies bedeutet, dass nicht alle magnetischen Momente simultan umklappen, sondern die Umklappwahrscheinlichkeit eine Funktion des Feldes ist. Als Gründe hierfür sind sowohl die magnetostatischen Wechselwirkungen (Kapitel 4.4.3) der Partikel untereinander als auch intrinsische Unterschiede (Größe, Form, Kristallstruktur) zwischen den Partikeln anzuführen [19]. Diese Umklappfeldverteilung (eng.: **Switchingfelddistribution**, SFD) kann mit Hilfe von Remanenzmessungen bestimmt werden. Es werden Remanenzmessungen verwendet, da sie in Abwesenheit eines externen Feldes durchgeführt werden und somit nur die irreversible Komponente von  $\mathbf{M}$  messen. Nach O'Grady [37] existiert die Remanenz eines Materials, weil die magnetischen Momente eines Teils der Probe über eine Energiebarriere gehoben wurden. Diesen Prozess können sie ohne äußere Hilfe (z.B. durch ein externes Feld oder thermische Anregung) nicht umkehren. Also hängt der Prozess, welcher für die

#### 4. Theorie des Magnetismus

Remanenz verantwortlich ist, von der Verteilung der Energiebarrieren im System ab. Der Teil des Materials, welcher zur Entstehung der Remanenz führt, wird durch einen Ausdruck der Form

$$m_d = \int_{\Delta E_{\text{krit}}}^{\infty} f(\Delta E) d\Delta E \quad (4.36)$$

beschrieben. Hierbei ist  $\Delta E$  die Energiebarriere,  $f(\Delta E)$  die entsprechende Verteilungsfunktion und  $\Delta E_{\text{krit}}$  eine kritische Energiebarriere, über welcher thermische Aktivierung eine Umkehr induzieren könnte. Man sieht also, dass die Energiebarrierenverteilung einfach durch Ableiten der Remanenzkurve erhalten werden kann. Diese Energiebarrierenverteilung ist nach O'Grady mit einer Verteilung der Partikelkoerzitivitäten, der SFD, verbunden.

Die SFD wird als proportional zur Ableitung

$$P_{\text{switch}} = \frac{dm_d(H)}{dH} \quad (4.37)$$

angesehen. Die Normierung von  $P_{\text{switch}}$  ergibt sich aus der Normierung der verwendeten Remanenzmessung.

Da die SFD im SWM auch mit der Verteilung der Formanisotropiekonstanten der Stäbe verknüpft ist, wird nun ein Verfahren zu ihrer Bestimmung vorgestellt.

#### 4.3.4. Bestimmung der Formanisotropiekonstante

Betrachtet man ein System aus eindomänigen Nanostäben, bei dem die Stäbe in eine Richtung ausgerichtet und unbeweglich sind, so kann unter der Bedingung, dass die Stäbe magnetisch nicht miteinander wechselwirken, folgendes Verfahren zur Bestimmung der Formanisotropiekonstante angewendet werden:

Man misst die Magnetisierungskurve einer solchen Probe, bei der die Stabachsen senkrecht zum angelegten Feld ausgerichtet sind. Nun berechnet man durch Integration über das magnetische Drehmoment die Energiedichte, welche notwendig ist, um das magnetische Moment mit Hilfe des angelegten äußeren Feldes aus dem Stab um den Winkel  $\phi$  herauszudrehen:

$$E(\phi) = M_S \mu_0 \int_{\pi/2}^{\phi} \mathbf{m} \times \mathbf{H} d\tilde{\phi}. \quad (4.38)$$

Da das gemessene Moment üblicherweise auf die Sättigungsmagnetisierung normiert ist, gilt  $|\mathbf{m}| = 1$  und somit lässt sich Gleichung (4.38) zu

$$E(\phi) = M_S \mu_0 \int_0^\phi |\mathbf{H}| \sin \tilde{\phi} d\tilde{\phi} = M_S \mu_0 \int_0^\alpha |\mathbf{H}| \cos \tilde{\alpha} d\tilde{\alpha} \quad (4.39)$$

umschreiben. Hierbei bezeichnet  $\alpha$  den Winkel zwischen der Stabachse und dem magnetischen Moment des Stabes und  $\phi$  den Winkel zwischen dem magnetischen Moment des Stabes und dem angelegten Magnetfeld (Abb. 4.7). Da für die Energiedichte im Stoner-Wohlfarth-Modell

$$E = K_{FA} \sin^2(\alpha) \quad (4.40)$$

gilt, kann man durch eine Anpassung des Ausdrucks  $E(\phi)$  Gleichung 4.39  $K_{FA}$  bestimmen. Weil für einen Stab mit einem gesamten magnetischen Moment  $m_0$  immer nur die Projektion in Feldrichtung gemessen wird, gilt für das gemessene magnetische Moment des Stabes

$$m = m_0 \cos \phi = m_0 \sin \alpha \quad \Rightarrow \quad \alpha = \arcsin(m/m_0). \quad (4.41)$$

Auf diese Weise kann der bisher unbekannt Winkel  $\alpha$  aus dem gemessenen Probenmoment als Funktion des angelegten Feldes bestimmt werden. Es ist nun möglich, das Integral (Gleichung (4.39)) mit Kenntnis der Magnetisierungsmessung

$$M(H) \quad \text{mit } H = 0 \dots H_{\text{Sätt}} \quad (4.42)$$

und durch numerische Integration zu lösen, um damit wie beschrieben auf die Anisotropiekonstante zu schließen.

Wie in Kapitel 4.3.3 bereits kurz angesprochen wurde, zeigen reale magnetische Materialien Abweichungen vom idealen SW-Verhalten, welche z.B. durch magneto-statische Wechselwirkungen verursacht werden. Daher betrachten wir zum Abschluss dieses Kapitels Abweichungen vom SWM.

## 4.4. Abweichungen vom Stoner-Wohlfarth-Verhalten

Prinzipiell sind drei Arten von Abweichungen vom SWM denkbar:

1. Von der kohärenten Rotation abweichendes Ummagnetisierungsverhalten,

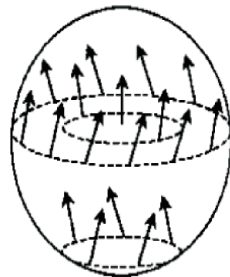
#### 4. Theorie des Magnetismus

2. Teilchen, welche untereinander wechselwirken,
3. Abweichungen der Teilchenform von homogen magnetisierten prolaten Rotationsellipsoiden.

Betrachten wir zunächst den Magnetisierungsumkehrprozess, welcher im SWM als kohärent angenommen wird. Es zeigte sich, dass ab einem gewissen Stabdurchmesser der sogenannte inkohärente Magnetisierungsumkehrprozess dominieren sollte.

##### 4.4.1. Curling Mode: Der inkohärente Magnetisierungsumkehrprozess

Neben dem kohärenten Magnetisierungsumkehrprozess im Rahmen des Stoner-Wohlfarth-Modells kann bei Rotationsellipsoiden ein weiterer Magnetisierungsumkehrprozess auftreten, der so genannte Curling Mode. Beim inkohärenten Ummagnetisieren tritt bei der Umkehr der Magnetisierungsrichtung eine delokalisierte Verkippung benachbarter magnetischer Momente auf. Im Gegensatz zum kohärenten Umkehrprozess kommt es also zu einem Beitrag durch eine räumlich veränderliche Austauschenergie (Abb. 4.15).



**Abbildung 4.15.:** Schematische Darstellung der inkohärenten Magnetisierungs-umkehr in einem homogenen Ellipsoid (aus [1]).

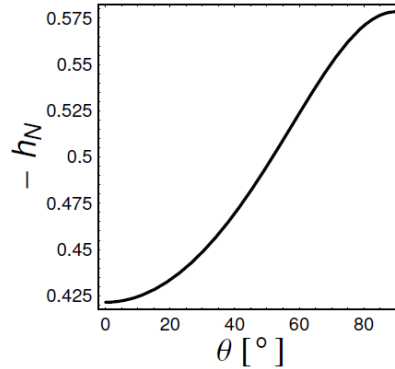
Eine detaillierte Herleitung des kritischen Feldes  $h_N$  als Funktion des Winkels  $\Theta$  soll hier nicht dargelegt werden, kann aber in einer Arbeit von Aharoni [29] nachgelesen werden. Demnach ist der theoretische Verlauf für das Nukleationsfeld  $h_N$  im Curling Mode für einen unendlich langen Zylinder durch

$$h_N = \frac{-\frac{k}{R_{\text{red}}^2} \left(1 - \frac{k}{R_{\text{red}}^2}\right)}{\sqrt{\frac{k^2}{R_{\text{red}}^4} \sin^2 \Theta + \left(1 - \frac{k}{R_{\text{red}}^2}\right)^2 \cos^2 \Theta}} \quad (4.43)$$



gegeben, wobei  $k = 1.079$  und  $R_{\text{red}} = R/R_0$  der reduzierte Radius mit  $R_0 = \sqrt{\frac{A}{\mu_0 M_S^2}}$  ist. Der Verlauf  $-h_N(\Theta)$  nach Gleichung (4.43) ist in Abb. 4.16 aufgetragen.

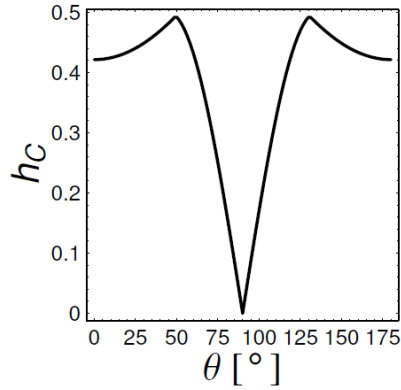
Ab einem kritischen Stabdurchmesser  $D_C = 2\sqrt{\frac{A}{\mu_0 M_S^2}}$  findet ein Übergang von der kohärenten zur inkohärenten Rotation statt [29]. Hierbei ist  $A$  die Austauschkonstante und  $M_{\text{Sätt}}$  die Sättigungsmagnetisierung des Materials. Für Nickel beträgt der kritische Durchmesser  $D_C$  etwa 25 nm [1]. Abb. 4.17 zeigt den Verlauf des reduzierten Koerzitivfeldes für den inkohärenten Ummagnetisierungsprozess als Funktion des Winkels  $\Theta$ .



**Abbildung 4.16.:** Theoretischer Verlauf des Nukleationsfeldes  $-h_N$  für einen unendlich langen Zylinder mit  $R_{\text{red}} = 1.6$  in Abhängigkeit vom Winkel  $\Theta$  zwischen der leichten Richtung  $\mathbf{n}$  und dem angelegten Feld  $\mathbf{H}$  für die inkohärente Rotation (Curling Mode) (aus [29]).

#### 4.4.2. Störungen der Teilchenform

Für kleine Partikel, bei denen die Annahme  $\nabla \mathbf{M} = 0$  hinreichend erfüllt ist, ist das Stoner-Wohlfarth-Modell in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Betrachtet man jedoch Partikel mit hohem Aspektverhältnis, so ergeben sich zu große Koerzitivfelder im Vergleich mit den Messergebnissen [6, 1]. Insbesondere ist die Annahme perfekter Rotationsellipsoide kaum zu realisieren, was zu Inhomogenitäten der Magnetisierung innerhalb des Partikels führt: Zeng zeigte den starken Einfluss von Defekten an folgendem Beispiel: Geht man von einem fast homogenen dünnen Stab aus, welcher einen kleinen ( $< 5$  nm) Defekt (Kornmissorientierung oder lokal abweichende Anisotropie) aufweist, so kann die Koerzitivität bereits um ein Drittel reduziert werden. Solche Imperfektionen wie auch Polykristallinität oder



**Abbildung 4.17.:** Winkelabhängigkeit des reduzierten Koerzitivfeldes  $h_C$  für den inkohärenten Ummagnetisierungsprozess. Es wurde ein unendlich langer Zylinder mit reduziertem Radius von  $R_{\text{red}} = 1.6$  betrachtet (nach [29]).

Durchmesserfluktuationen haben also einen deutlichen Einfluss auf die Energiebarrieren der Nukleation [38]. Des Weiteren ist zu beachten, dass neben der betrachteten statischen Magnetisierungsumkehr auch thermisch aktivierte Sprünge über Energiebarrieren  $E_B$  von Bedeutung sind. Diese hängen mit dem Aktivierungsvolumen

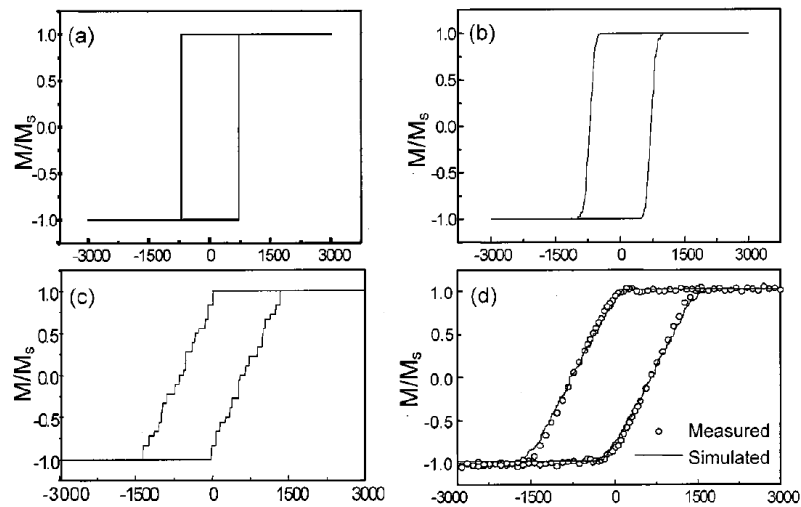
$$V^* = -\frac{1}{M_S} \frac{\partial E_B(H)}{\partial H} \quad (4.44)$$

zusammen, welches wie das Partikelvolumen für lange Stäbe divergiert [38]. Ist das Aspektverhältnis klein, so findet kohärente und inkohärente Magnetisierungsumkehr statt und insbesondere hängt auch  $H_C$ , genau wie z.B. die magnetische Viskosität, mit thermischen Fluktuationen und somit mit  $V^*$  zusammen [38].

#### 4.4.3. Wechselwirkende Teilchen

Eine weitere Forderung des SWM ist, dass die Eindomänenpartikel untereinander nicht wechselwirken. Diese Forderung kann nicht immer erfüllt werden. Insbesondere sind bei dicht im Templat gepackten Stäben magnetische dipolare Wechselwirkungen nicht vernachlässigbar. Ross und andere zeigten durch dreidimensionale mikromagnetische Simulationen, in denen durch Lösung der Landau-Lifschitz-Gilbert-Gleichungen Magnetisierungskurven ermittelt wurden, dass magnetostatische Wechselwirkungen der Teilchen untereinander zu einer Verbreiterung der SFD und damit

zu einer Scherung der Hysterese (Abb. 4.18) führen [19].



**Abbildung 4.18.:** (a) Simulierte Hysterese (keine WW unter den Teilchen und  $\delta$ -förmige SFD). (b) Simulierte Hysterese (keine WW unter den Teilchen und Gauß-förmige SFD) (c) Simulierte Hysterese (miteinander wechselwirkende Teilchen und  $\delta$ -förmige SFD). (d) Simulierte Hysterese (miteinander wechselwirkende Teilchen und Gauß-förmige SFD) sowie Vergleich dieser mit Messergebnissen. (aus [19]).

#### 4. *Theorie des Magnetismus*

# 5. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Magnetisierungsmessungen der klassisch (Kapitel 2.1) und der nach dem DC-Verfahren (Kapitel 2.2) befüllten Template sowie der Ferrogel vorgestellt. Insbesondere wird dabei der Einfluss der Mikrostruktur der Nanostäbe auf ihre magnetischen Eigenschaften mit Hilfe von statischen Magnetisierungsmessungen untersucht.

Gemäß der Zielsetzung dieser Arbeit liegt das Augenmerk insbesondere darauf, welche Prozessparameter während der Probenpräparation zu möglichst hohen Koerzitivfeldstärken führen.

## 5.1. Charakterisierung von „klassisch synthetisierten“ befüllten Templaten

Um die Mikrostruktur der Nanostäbe zu variieren, wurden die Poren vor der Befüllung unterschiedlich lang in Phosphorsäure aufgeweitet (Kapitel 2.1.5). Bei der Befüllung wurde darauf geachtet, dass die Aspektverhältnisse  $n$  der Stäbe bei allen Proben  $n \gtrsim 10$  erfüllen, da in diesem Bereich die Formanisotropiekonstante nach dem SWM nur noch unmerklich ansteigt (Kapitel 4.3).

Insgesamt wurden 10 Proben (Aufweitzeiten: 0 min, 1 min, 2 min, 3 min, 5 min, 7 min, 9 min, 11 min, 13 min, 15 min) mit Hilfe der klassischen Templatsynthese hergestellt und charakterisiert.

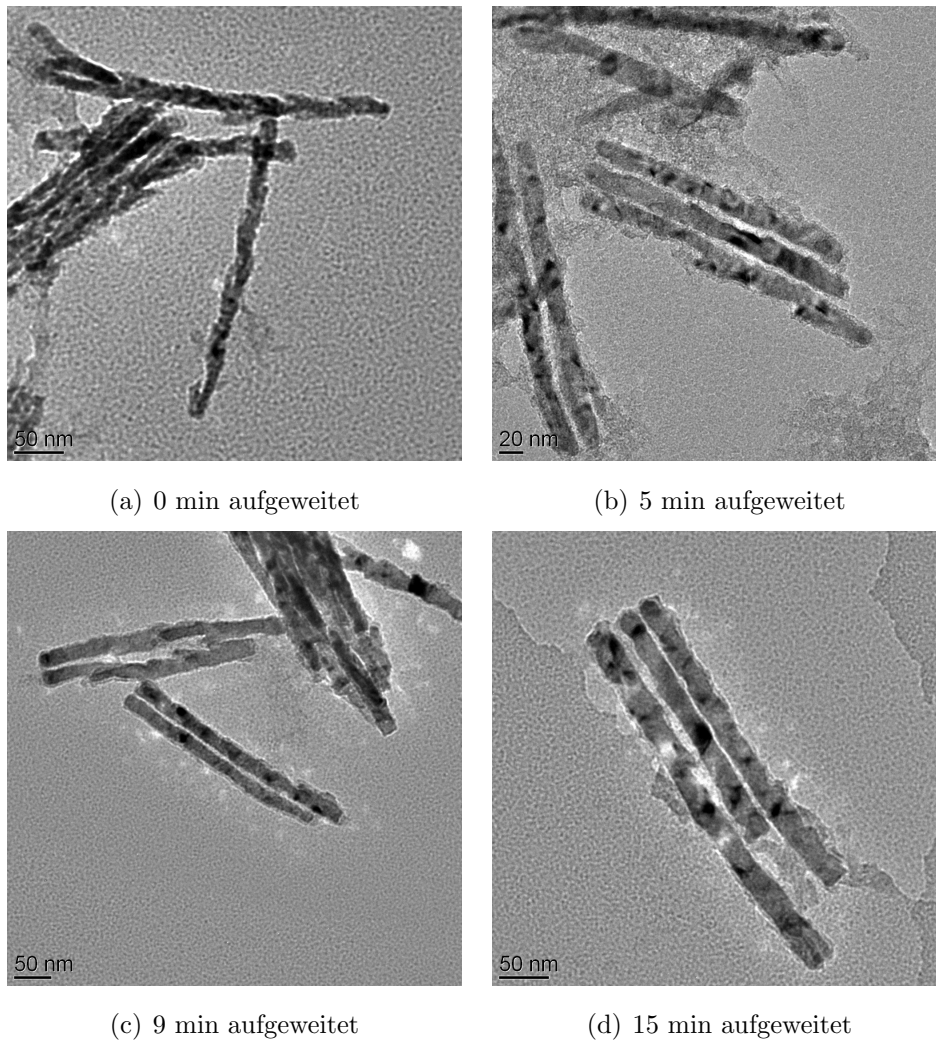
Zunächst wurde die Mikrostruktur der jeweiligen Nanostäbe mit Hilfe von TEM-Aufnahmen untersucht.

### 5.1.1. TEM-Untersuchung der Struktureigenschaften der Stäbe

Aus TEM-Hellfeldaufnahmen (Abb. 5.1) wurden die Durchmesser und Längen der Nanostäbe ermittelt. Die Ergebnisse für die 10 untersuchten Proben sind in Tabelle

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 zusammengefasst.



**Abbildung 5.1.:** Vergleich von vier typischen Vertretern von Stäben, welche in Template abgeschieden wurden, die verschieden lang aufgeweitet wurden. Insbesondere fällt auf, dass die Ränder der Stäbchen immer glatter werden und sie sich auf diese Weise der Form eines idealen Zylinder immer weiter annähern.

Die Stabbreite nimmt wie erwartet mit zunehmender Aufweitzeit zu, da hierbei mehr und mehr Aluminiumoxid aufgelöst wird. Nach dem SWM ist der Quotient aus Stablänge und Stabbreite, das Aspektverhältnis  $n$ , von Bedeutung für die magnetischen Eigenschaften eines Stabensembles. Dies ist nach Tabelle 5.1 für alle untersuchten Proben im Bereich  $n \gtrsim 10$ , und damit ausreichend hoch.

### 5.1. Charakterisierung von „klassisch synthetisierten“ befüllten Templaten

Aufweitzeit $t_A$ [min]	Stablänge $L$ [nm]	Stabbreite $D$ [nm]	Aspektverhältnis $n = \langle L \rangle / \langle D \rangle$
0	$293.2 \pm 55.8$	$12.1 \pm 3.3$	24.2
1	$151.0 \pm 26.5$	$12.9 \pm 2.8$	11.7
2	$243.8 \pm 44.5$	$13.5 \pm 1.9$	15.9
3	$133.8 \pm 22.1$	$14.1 \pm 2.6$	9.5
5	$221.7 \pm 42.4$	$16.1 \pm 3.1$	13.8
7	$256.7 \pm 34.9$	$17.1 \pm 3.5$	15.0
9	$178.2 \pm 25.7$	$18.5 \pm 2.9$	9.6
11	$322.7 \pm 60.1$	$20.3 \pm 3.6$	15.9
13	$233.1 \pm 44.6$	$20.3 \pm 3.6$	11.5
15	$327.0 \pm 54.8$	$22.1 \pm 3.8$	14.8

**Tabelle 5.1.:** Geometrische Daten der Stäbe, deren Template während der Herstellung unterschiedlich lange aufgeweitet wurden. Die Daten wurden aus TEM-Hellfeldaufnahmen von etwa 100 Stäben je Probe ermittelt.

Abgesehen von quantifizierbaren Größen wie Stablänge und -breite wurden Bilder der verschiedenen Proben nach Auffälligkeiten durchsucht. Es zeigte sich, dass die Ränder der Stäbe mit zunehmender Aufweitzeit homogener werden. Insgesamt lässt sich sagen, dass sich die Form der Stäbe mit zunehmender Aufweitzeit immer mehr der eines idealen Zylinders annähert. Abb. 5.1 zeigt diesen Sachverhalt exemplarisch für vier Proben mit unterschiedlich langer Aufweitzeit.

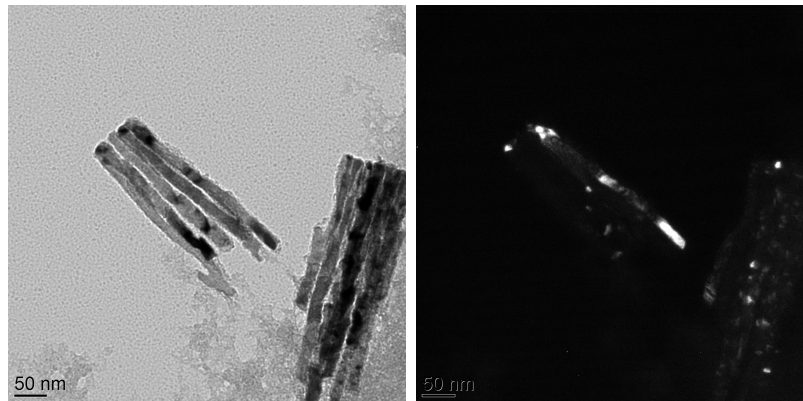
Des Weiteren wurden die Kristallite, aus denen die Stäbe bestehen, mit Hilfe von TEM-Dunkelfeldaufnahmen (Abb. 5.2) untersucht.

Zur Bestimmung der Korngrößen wurde von jedem Korn sowohl der größte als auch der kleinste Durchmesser bestimmt. Auf diese Weise wurden ca. 150 Körner vermessen und daraus die Verteilungsfunktion der Korndurchmesser  $D_K$  bestimmt (Abb. 5.3). Diese Verteilung lässt sich gut mit einer log-Normalverteilung der Form

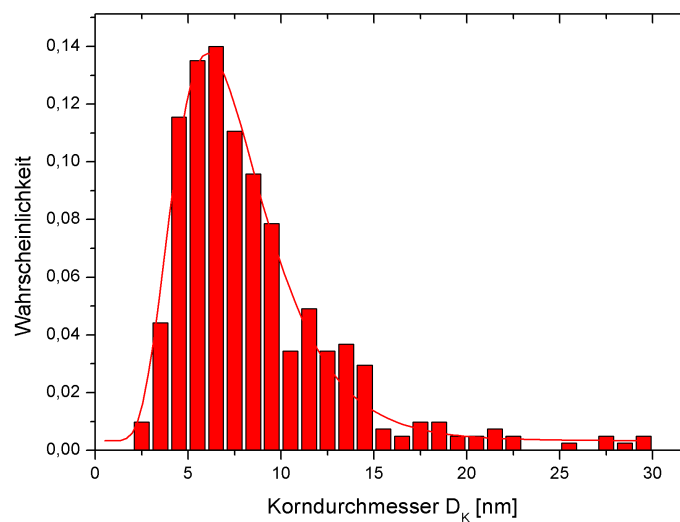
$$f(D_K) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} D_K \ln \sigma} e^{-\frac{(\ln D_K - \ln \mu)^2}{2 \ln^2 \sigma}} \quad (5.1)$$

beschreiben. Hierbei gibt  $\mu$  die Lage des Medians und  $\sigma$  die Breite der Verteilung an. Die auf diese Weise erhaltenen Korngrößen sind für alle 10 Proben in Tabelle 5.2 zu finden.

## 5. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.2.:** Hell- und Dunkelfeld TEM-Aufnahme der gleichen Stäbe aus einer 11 Minuten lang aufgeweiteten Probe.



**Abbildung 5.3.:** Verteilung der Korndurchmesser innerhalb der Nanostäbe. Das Balkendiagramm wurde mit einer log-Normalverteilung gemäß Gleichung (5.1) angefitet (rote Linie). Die Abbildung zeigt beispielhaft die Verteilung für eine Probe von Nanostäben, deren Template nicht aufgeweitet wurden.



## 5.1. Charakterisierung von „klassisch synthetisierten“ befüllten Templaten

Aufweitzeit $t_A$ [min]	0	1	2	3	5	7	9	11	13	15
$\mu$ [nm]	7.108	7.6	11.2	9.6	8.9	8.9	9.0	10.7	11.1	10.6
$\sigma$	1.5	1.5	1.5	1.4	1.4	1.5	1.5	1.4	1.6	1.6

**Tabelle 5.2.:** Durchmesser der Körner unter der Annahme, dass die Korngröße der Kristallite in den Nanostäben log-normalverteilt ist. Die Größen  $\sigma$  und  $\mu$  beziehen sich auf Gleichung (5.1). Den Messungen liegen der minimale und maximale Durchmesser von etwa 150 Körnern zugrunde, welche mit Hilfe von TEM-Dunkelfeldaufnahmen vermessen wurden.

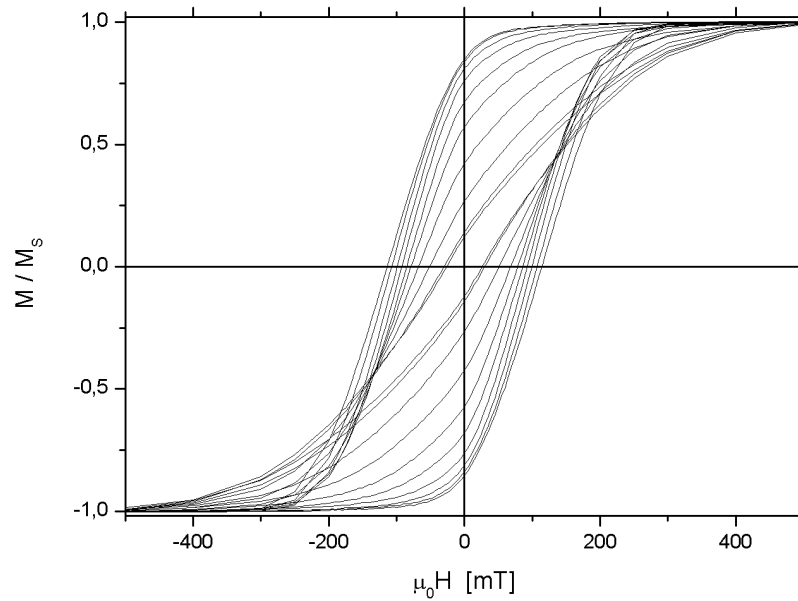
Bei der Korngröße deutet sich ein Anstieg mit der Aufweitzeit an. Dieser ist jedoch sehr gering und wird daher im Folgenden nicht weiter in Betracht gezogen.

### 5.1.2. Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der befüllten Template

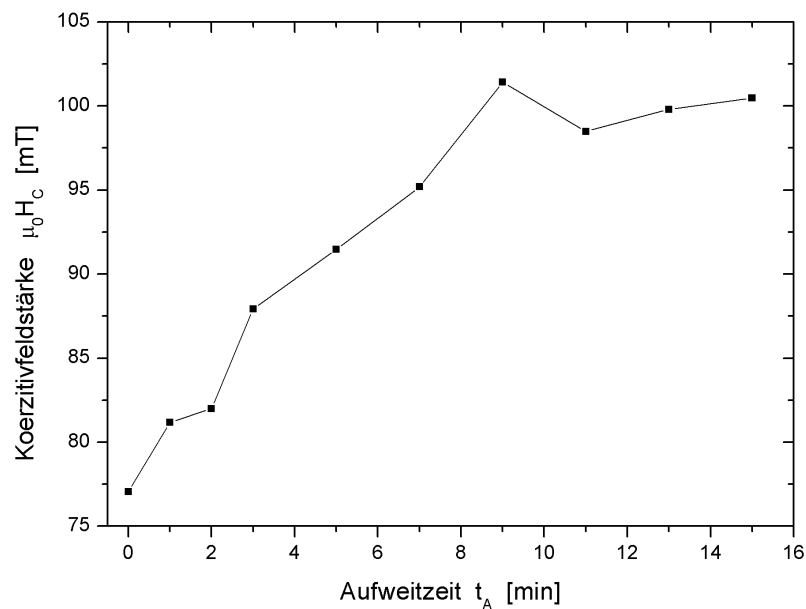
Um nachzuweisen, dass es sich bei den mit Hilfe des klassischen Templatverfahrens synthetisierten Stäbe um magnetisch anisotrope, ferromagnetische Partikel handelt, wurden alle zehn mit Nickel befüllten Template mittels statischer Magnetisierungsmessungen charakterisiert. Abb. 5.4 zeigt exemplarisch winkelabhängige Magnetisierungsmessungen eines 9 Minuten lang aufgeweiteten und befüllten Templates. Dabei wird sowohl eine ausgeprägte Hysterese (Ferromagnetismus) als auch eine starke Abhängigkeit von der Probenausrichtung (Anisotropie) beobachtet. Dieser Befund ist für alle zehn befüllten Template unabhängig von der Aufweitzeit gleich. Zunächst betrachten wir die sich aus den gemessenen Hysteresen ergebenden Koerzitivfeldstärken  $H_C$  bei  $\Theta = 0^\circ$  ( $\Rightarrow H_C = H_K$ , d.h. die gemessene Koerzitivfeldstärke entspricht der Koerzitivität der Stäbe) aller zehn Proben als Funktion der Aufweitzeit (Abb. 5.5). Nach dem SWM sollte sich unabhängig von der Aufweitzeit ein Wert von  $\mu_0 H_C \approx 285$  mT (Kapitel 4.3) ergeben. Es zeigt sich, dass die gemessenen Werte weit unterhalb dieses Wertes liegen. Dies ist bereits aus der Literatur als Brown'sches Paradoxon bekannt [27, 4]. Außerdem zeigt sich, dass  $H_C$  bis zu einer Aufweitzeit von 9 Minuten mit dieser deutlich zunimmt, um dann in eine Sättigung zu laufen.

Diese Abweichungen der experimentellen Befunde von der Theorie müssen aus for-

## 5. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.4.:** Hier sind exemplarisch die Hysteresen des 9 Minuten lang aufgeweiteten Templats für verschiedene Winkel zwischen der Stabachse und dem angelegten Feld (von außen nach innen:  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $90^\circ$ ) zu sehen.



**Abbildung 5.5.:** Koerzitivfeldstärke als Funktion der Aufweitzeit  $t_A$ .

maler Sicht des SWM entweder in einer Verringerung der Formanisotropiekonstante oder in einem veränderten Magnetisierungssumkehrverhalten begründet sein. Bevor diese Aspekte im nächsten Kapitel ausführlich untersucht werden, sollen mögliche Einflüsse der Mikrostruktur auf die Koerzitivität der Stäbe betrachtet werden.

Im Rahmen des SWM sollte nur das Aspektverhältnis einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben. Jedoch wies Zeng [38] eine Stabdurchmesserabhängigkeit von  $H_C$  nach<sup>1</sup>. Abb. 5.6 zeigt die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen im Vergleich mit den von Zeng erhaltenen Ergebnissen. Er bringt den Anstieg von  $H_C$  mit steigendem Durchmesser mit der Abnahme von thermischen Fluktuationen in Verbindung. Jedoch ist auch zu beachten, dass mit steigendem Durchmesser das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen abnimmt, wodurch Oberflächeneffekte an Bedeutung verlieren. Dies korreliert auch sehr gut mit der Tatsache, dass sich die Stäbe mit zunehmender Aufweitzzeit immer mehr einem idealen Zylinder annähern (Kapitel 5.1.1). Das scheint sich positiv auf die Koerzitivität auszuwirken, da diese auch mit der Aufweitzzeit ansteigt. Dies ist verständlich, da z.B. Verästelungen das Streufeld der Stäbe erhöhen und den delokalisierten kohärenten Magnetisierungssumkehrprozess stören könnten. Alle Unvollkommenheiten dieser Art verhindern eine homogene Magnetisierung der Stäbe. Dies wird durch die Tatsache unterstützt, dass die gemessenen Koerzitivitäten über den von Zeng gemessenen Werten liegen (Abb. 5.6), obwohl man es eher umgekehrt erwarten würde<sup>2</sup>.

Zusammenfassend lässt sich also bisher sagen, dass die magnetischen Eigenschaften der Stäbe durch ihren Durchmesser und die Homogenität ihrer Oberfläche bestimmt sind.

Dass die Koerzitivität für sehr hohe Aufweitzzeiten nicht mehr zunimmt, ist im wesentlichen durch zwei Aspekte zu erklären:

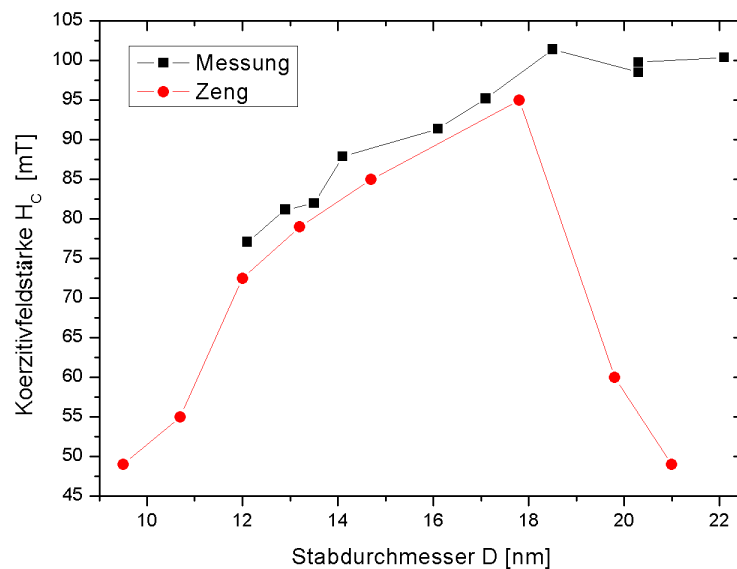
1. Der Vorgang der Annäherung an einen idealen Zylinder ist ab einem gewissen Punkt abgeschlossen: Vergleicht man Bilder von einer 9 Minuten aufgeweiteten

---

<sup>1</sup>Zeng untersuchte im Templat stehende Nickelstäbe mit Aspektverhältnissen  $n \geq 50$ . Die Stabdurchmesser wurden durch Anpassung der Anodisierungsspannung variiert. Dies bedeutet, dass sich neben dem Stabdurchmesser auch der Center-to-Center-Abstand verändert hat. Zeng führte keinen Aufweitschritt während der Probenpräparation durch.

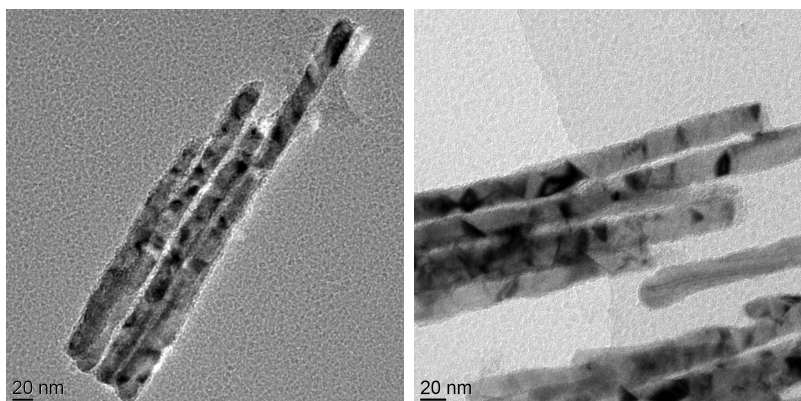
<sup>2</sup>Bei Zeng ist der Center-to-Center-Abstand der Stäbe höher, was die dipolaren Wechselwirkungen verringert. Seine Stäbe haben ein höheres Aspektverhältnis, was die Formanisotropiekonstante auch minimal erhöht.

## 5. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.6.:** Koerzitivfeldstärke als Funktion des Stabdurchmessers. Vergleich der im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit Messungen von H. Zeng [38].

Probe mit einer 15 Minuten aufgeweiteten Probe (Abb. 5.7) so erkennt man, dass nur noch minimale Verbesserungen hinzukommen.



**Abbildung 5.7.:** Vergleich der 9 Minuten lang aufgeweiteten Probe (links) und der 15 Minuten lang aufgeweiteten Probe (rechts).

2. Dipolare Wechselwirkungen der Stäbe untereinander: Die Messungen an den Stäben wurden vorgenommen, als sich diese im Templat befanden. Somit waren diese dicht gepackt. Weitet man nun die Poren auf, so nimmt der Durchmesser der Poren zu, während der Center-to-Center-Abstand erhalten bleibt. Dies bedeutet letztendlich, dass sich die Stäbe mit zunehmender Aufweitzzeit

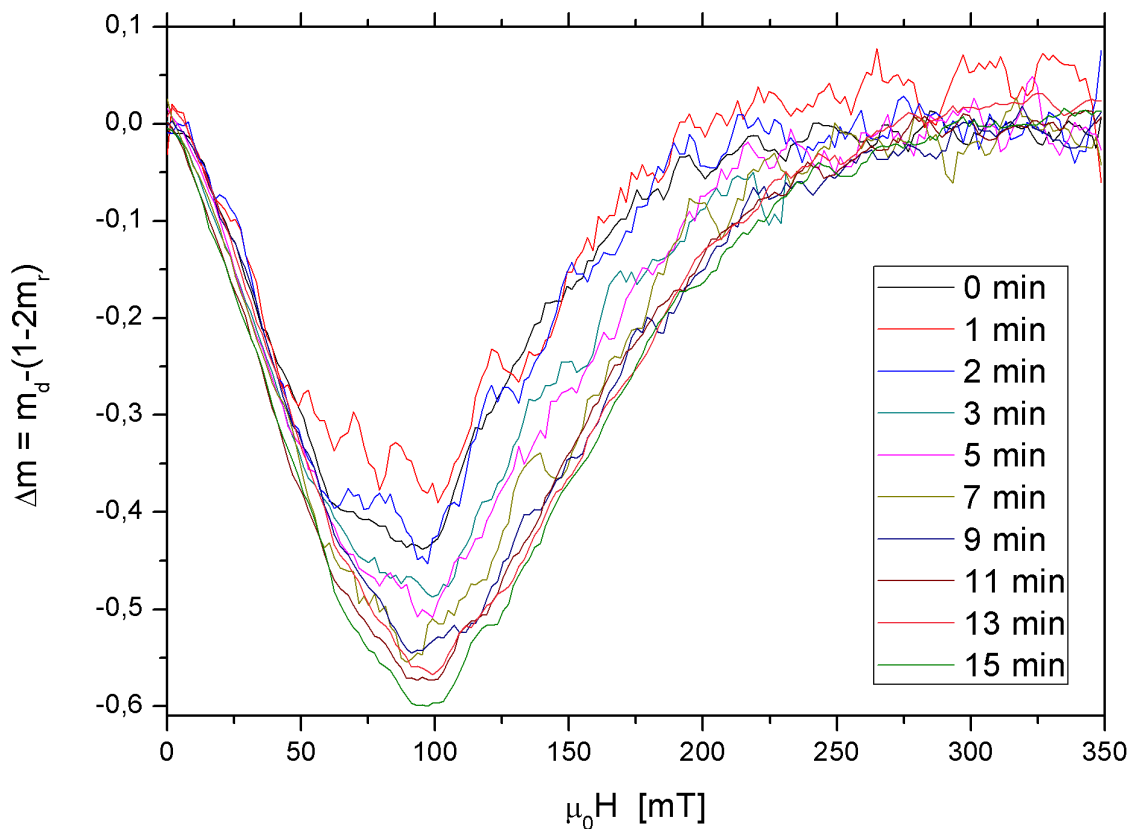
### 5.1. Charakterisierung von „klassisch synthetisierten“ befüllten Templaten

näher kommen und somit die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Stäben zunehmen. Aufgrund des Prinzips der Energieminimierung wirken diese dipolaren Wechselwirkungen der Magnetisierung entgegen.

Um zu belegen, dass die dipolaren Wechselwirkungen mit der Aufweitzzeit zunehmen, wurde die in Kapitel 4.3.2 eingeführte Entmagnetisierungsremanenz  $m_d$  und Magnetisierungsremanenz  $m_r$  für jede der zehn Proben gemessen und der daraus resultierende Henkel-Plot

$$\Delta m(H) := m_d(H) - (1 - 2m_r(H)) \quad (5.2)$$

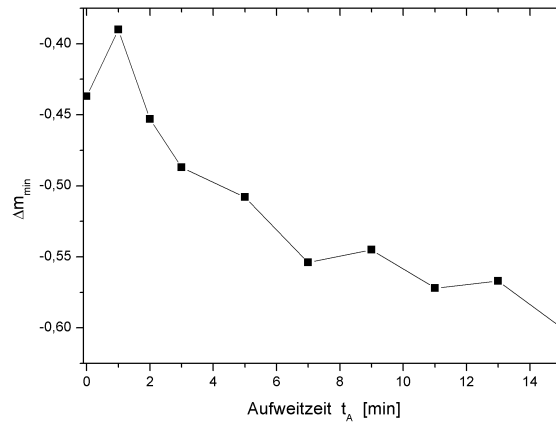
bestimmt.



**Abbildung 5.8.:** Vergleich der Henkel-Plots der 10 verschieden lang aufgeweiteten Proben. Man sieht, dass der Ausschlag nach unten und damit die dipolaren Wechselwirkungen mit der Aufweitzzeit zunehmen.

In Abb. 5.8 sind die Henkel-Plots aller 10 Proben zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die dipolaren Wechselwirkungen mit der Aufweitzzeit zunehmen (Abb.

## 5. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.9.:** Vergleich der Minima  $\Delta m_{min}$  der Henkel-Plots der zehn Proben mit unterschiedlich langer Aufweitzzeit.

5.9). Vermutlich wird ab einem gewissen Punkt eine weitere Erhöhung der Koerzitivität durch die Zunahme dieser dem Magnetisierungsprozess entgegenwirkenden Wechselwirkungen (negativer Ausschlag des Henkel-Plots) verhindert.

Zur weiteren magnetischen Untersuchung der Stäbe muss also ein Weg gefunden werden, diese von den dipolaren Wechselwirkungen untereinander zu befreien. Solche wechselwirkungsfreien Magnetisierungsmessungen bieten eine Grundlage zur Untersuchung des Magnetisierungsumkehrverhaltens mit Hilfe der Switchingfelddistribution sowie zur Bestimmung der Formanisotropiekonstante der Stäbe.

## 5.2. Magnetische Eigenschaften anisotroper Ferrogele

Durch Erhöhung des Abstandes der Stäbe untereinander können die dipolaren Wechselwirkungen minimiert werden. Zu diesem Zweck wurden weitere klassisch befüllten Template synthetisiert. Die Stäbe wurden, wie in Kapitel 2.1.7 beschrieben, aus der Oxidmatrix herausgelöst und als magnetische Phase in ein Ferrogel eingebaut. Vor und während des Aushärtens des Gels befand sich dieses in einem homogenen Magnetfeld, entlang dessen sich die Stäbe ausrichteten. Auf diese Weise erhält man eine magnetisch anisotrope Probe. Damit die Stäbe möglichst unbeweglich sind, wurde ein mechanisch hartes Gel (mit einem hohen Gelatineanteil von 10 Gew.-%) hergestellt. Somit liegt ein uniaxiales Ferrogel vor [5], in welchem die Stäbe, was Ausrichtung und Bewegungsfreiheit angeht, mit dem Templat vergleichbar sind, in

dem sie jedoch miteinander wesentlich weniger stark wechselwirken.

Es wurden zwei dieser Gele hergestellt: Eines mit Stäben aus einem Templat, das eine Minute lang aufgeweitet wurde, und eines mit Stäben aus einem Templat, das 9 Minuten lang aufgeweitet wurde. Während ihrer Synthese lagen die Stäbe kurzzeitig als magnetische Phase eines Ferrofluids vor (Kapitel 2.1.7). In diesem Zustand wurden mittels optischer Transmissionsmessungen ihre Agglomeratanteile<sup>3</sup> bestimmt [39]. Die 1 Minute lang aufgeweitete Probe hat einen hohen Agglomeratanteil von circa 64%, während die 9 Minuten lange aufgeweitete Probe einen üblichen Agglomeratanteil von 31% aufweist. Anschließend wurden sie durch eine TEM-Untersuchung charakterisiert. Tabelle 5.3 bestätigt, dass Stäbe mit einem Aspektverhältnis  $n > 10$  hergestellt wurden.

Aufweitzeit $t_A$ [min]	Stablänge $L$ [nm]	Stabbreite $D$ [nm]	Aspektverhältnis $n = \langle L \rangle / \langle D \rangle$	Korngröße $\mu$ [nm]	$\sigma$
1	$148.6 \pm 27.4$	$12.7 \pm 2.6$	11.7	7.7	1.5
9	$224.7 \pm 61.0$	$19.7 \pm 3.7$	11.4	12.8	1.6

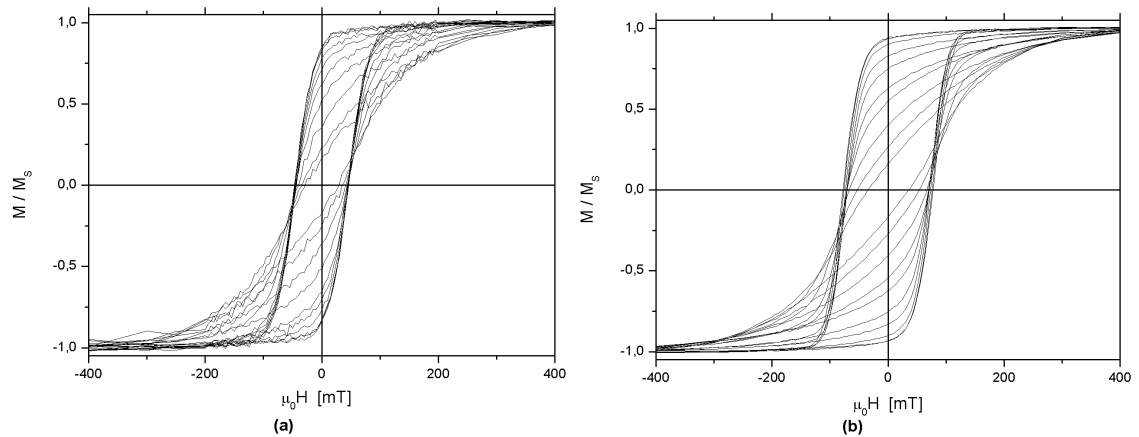
**Tabelle 5.3.:** Geometrische Daten von Stäben, deren Template während der Herstellung unterschiedlich lang aufgeweitet wurden sowie der Durchmesser der Körner dieser Stäbe unter der Annahme, dass die Korngröße log-normalverteilt ist. Die Größen  $\sigma$  und  $\mu$  beziehen sich auf Gleichung (5.1). Den Messungen liegen Hellfeldaufnahmen von ca. 100 Stäben sowie der minimale und maximale Durchmesser von etwa 150 Körnern aufgrund von Dunkelfeldaufnahmen zugrunde.

Die Ferrogele wurden nun analog zu den befüllten Templaten mit statischen Magnetisierungsmessungen charakterisiert und zeigten dabei die erwartete Anisotropie (Abb. 5.10).

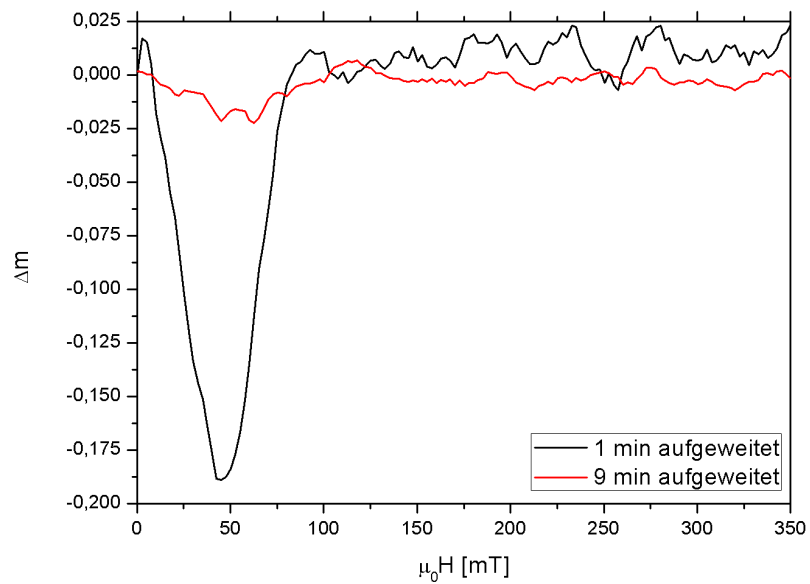
Des Weiteren belegt der Henkel-Plot (Abb. 5.11), dass die Stäbe der 9 Minuten lang aufgeweiteten Probe untereinander, wenn überhaupt, nur sehr wenig wechselwirken. Zwischen den Stäben der eine Minute lang aufgeweiteten Probe ist eine Wechselwirkung ( $\Delta m \approx 0.19$ ) vorhanden, welche vermutlich auf den hohen Agglomeratanteil der Probe zurückzuführen ist. Diese ist jedoch weit geringer als im

<sup>3</sup>Der Agglomeratanteil bezeichnet bei dieser Messmethode den Anteil der Stäbe, der nicht an feldinduzierter Rotation teilnimmt.

## 5. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.10.:** Magnetisierungsmessung der anisotropen Ferrogele für verschiedene Winkel zwischen der Stabachse und dem angelegten Feld (von außen nach innen:  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $90^\circ$ ). (a) 1 min aufgeweitet, (b) 9 min aufgeweitet.



**Abbildung 5.11.:** Henkel-Plot der beiden Ferrogele.



Templat ( $\Delta m \approx 0.5$ , Abb. 5.8) und wird im Folgenden vernachlässigt.

Da die Wechselwirkungen der Stäbe untereinander im hergestellten Gel also vernachlässigbar sind, eignet es sich sehr gut, um das Ummagnetisierungsverhalten der Stäbe zu untersuchen. Dieses wird durch die experimentell ermittelte Switchingfeld-distribution des Stabensembles bestimmt.

### 5.2.1. Switchingfelddistribution der Stäbe

Nach Kapitel 4.3.3 kann die Switchingfelddistribution (SFD) durch die Ableitung der Entmagnetisierungsremanenz nach dem angelegten Feld bestimmt werden. Diese Remanenzmessungen wurden für beide Gele durchgeführt. Eine direkte Differentiation war leider nicht möglich, da die in dieser Arbeit synthetisierten Proben ein sehr geringes Gesamtmoment haben, was zu einem merklichen Rauschen in den Messkurven führt. Leitet man diese ab, so verstärkt sich das Rauschen enorm. Daher wurden die Remanenzmessungen zunächst mit einer analytischen Funktion, der Boltzmannfunktion

$$f(x) = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2 \quad (5.3)$$

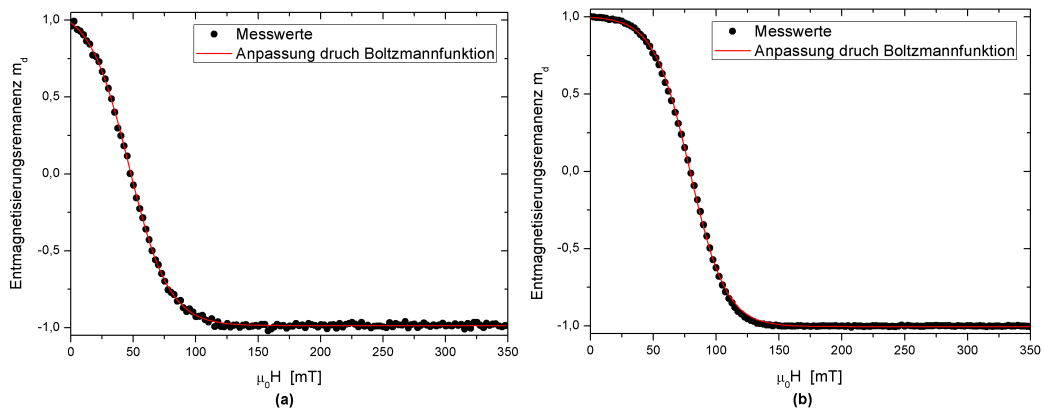
angefittet. Sind die Fitparameter  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $x_0$  und  $dx$  gefunden, hat man eine analytische Darstellung der  $m_r(H)$ -Kurve, welche nun abgeleitet und geplottet werden kann. Die Verwendung einer Boltzmannfunktion hat hier keinen physikalischen Hintergrund, beschreibt die Messkurve aber sehr gut (Abb. 5.12).

Abb.5.13 zeigt die auf diese Weise erhaltenen SFD's der beiden Gele.

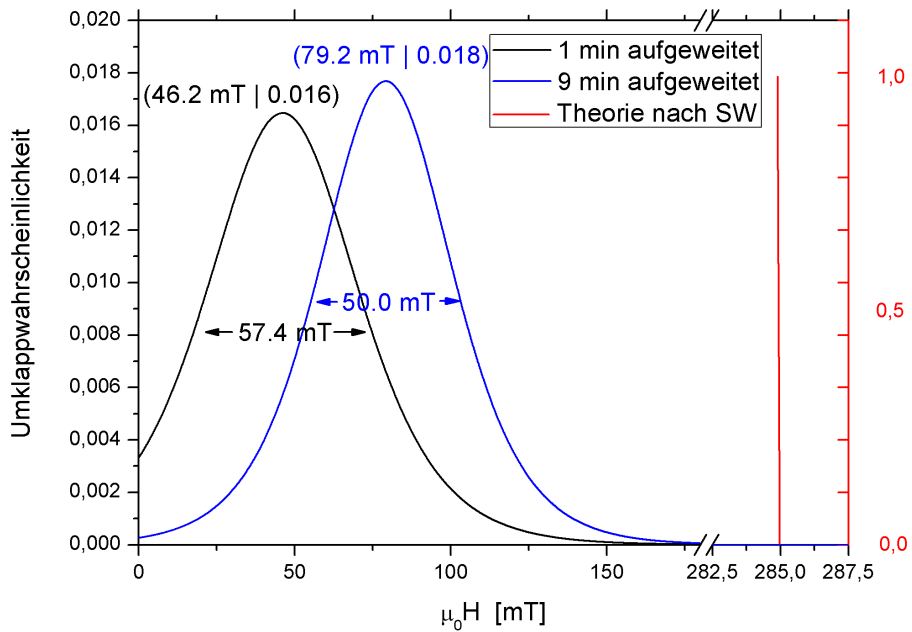
Es zeigt sich, dass es sich um eine Gauß-Verteilung handelt, deren Median bei sehr viel kleineren Feldern zu finden ist als die nach dem SWM berechneten  $\delta$ -Distribution. Daher ist anzunehmen, dass keine delokalisierte kohärente Magnetisierungsumkehr stattfindet. Der Ummagnetisierungsprozess muss also inkohärent und/oder delokalisiert stattfinden [4]. Dies ist sicherlich ein Grund, weshalb das SWM wesentlich höhere Koerzitivfelder voraussagt, als im Experiment bestimmt werden konnten.

Außerdem fällt auf, dass die SFD mit zunehmender Aufweitzeit schmaler wird. Dies spricht dafür, dass sich die Stäbe immer mehr wie ein ideales SW-Ensemble verhalten, bei dem die SFD zu einer  $\delta$ -Distribution entartet. Die Breite der Verteilung ist zwar durch Aufweiten der Template beeinflussbar, weicht jedoch in jedem Fall deutlich von der im SWM angenommenen  $\delta$ -Distribution ab. Zur Verbreiterung der SFD

## 5. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.12.:** Entmagnetisierungsremanenzmessungen der beiden Ferrogele und Anpassung der Messkurven mit einer Boltzmannfunktion gemäß Gleichung (5.3), (a) 1 Minute aufgeweitet (b) 9 Minuten aufgeweitet.



**Abbildung 5.13.:** Vergleich der Switchingfelddistributionen der beiden Ferrogele und der nach dem SWM theoretisch erwarteten  $\delta$ -Distribution.

können unter anderem agglomerierte Stäbe, Stabinhomogenitäten sowie uneinheitliche Stablängen und -breiten beitragen. Das Maximum der Verteilungsfunktionen stimmt, wie erwartet, sehr gut mit der Koerzitivfeldstärke überein<sup>4</sup>.

Wie bereits in Kapitel 5.1.2 angesprochen wurde, kann eine verringerte Formanisotropiekonstante ein weiterer Grund für die Diskrepanz zwischen den Voraussagen des SWM und den experimentell ermittelten Koerzitivfeldstärken sein.

### 5.2.2. Formanisotropiekonstante der Stäbe

In Kapitel 4.3.4 wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Formanisotropiekonstante wechselwirkungsfreier SW-Teilchen, deren Vorzugsrichtung senkrecht zum angelegten Feld ist, beschrieben. Dieses Verfahren wird nun auf die beiden harten anisotropen Ferrogele angewendet. Ausgangspunkt für die Bestimmung ist der positive Teil einer statischen Magnetisierungsmessung (Abb. 5.14 (a)). Diese zeigt im Gegensatz zum idealen SW-Teilchen jedoch Hystereseeffekte. Für die folgende Auswertung wird eine Mittelung der beiden Hysteresenäste zugrunde gelegt.

Gemäß der in Kapitel 4.3.4 beschriebenen Prozedur wird nun

$$E(\alpha) = M_S \mu_0 \int_0^\alpha |\mathbf{H}| \cos \tilde{\alpha} d\tilde{\alpha} \quad (5.4)$$

mit  $\alpha(H) = \arcsin(M(H)/M_S)$  bestimmt und angefüttet (Abb. 5.14 (b)). Im Theoriekapitel wird von einem idealen SW-Ensemble ausgegangen, bei welchem sich die Energiedichte als Funktion des Winkels vollständig durch einen  $\sin^2$ -Ausdruck beschreiben lässt.

Allerdings wird in der Praxis die gemessene Kurve am besten beschrieben, indem man als Fit-Funktion eine Reihenentwicklung der Form

$$E = K_{FA_1} \sin^2(\alpha) + K_{FA_2} \sin^4(\alpha) + K_{FA_3} \sin^8(\alpha) + \mathcal{O}(\sin^{16}(\alpha)) \quad (5.5)$$

zugrunde legt. Es zeigte sich, dass  $K_{FA_2}$  vernachlässigt werden kann, so dass ein Fit der Art

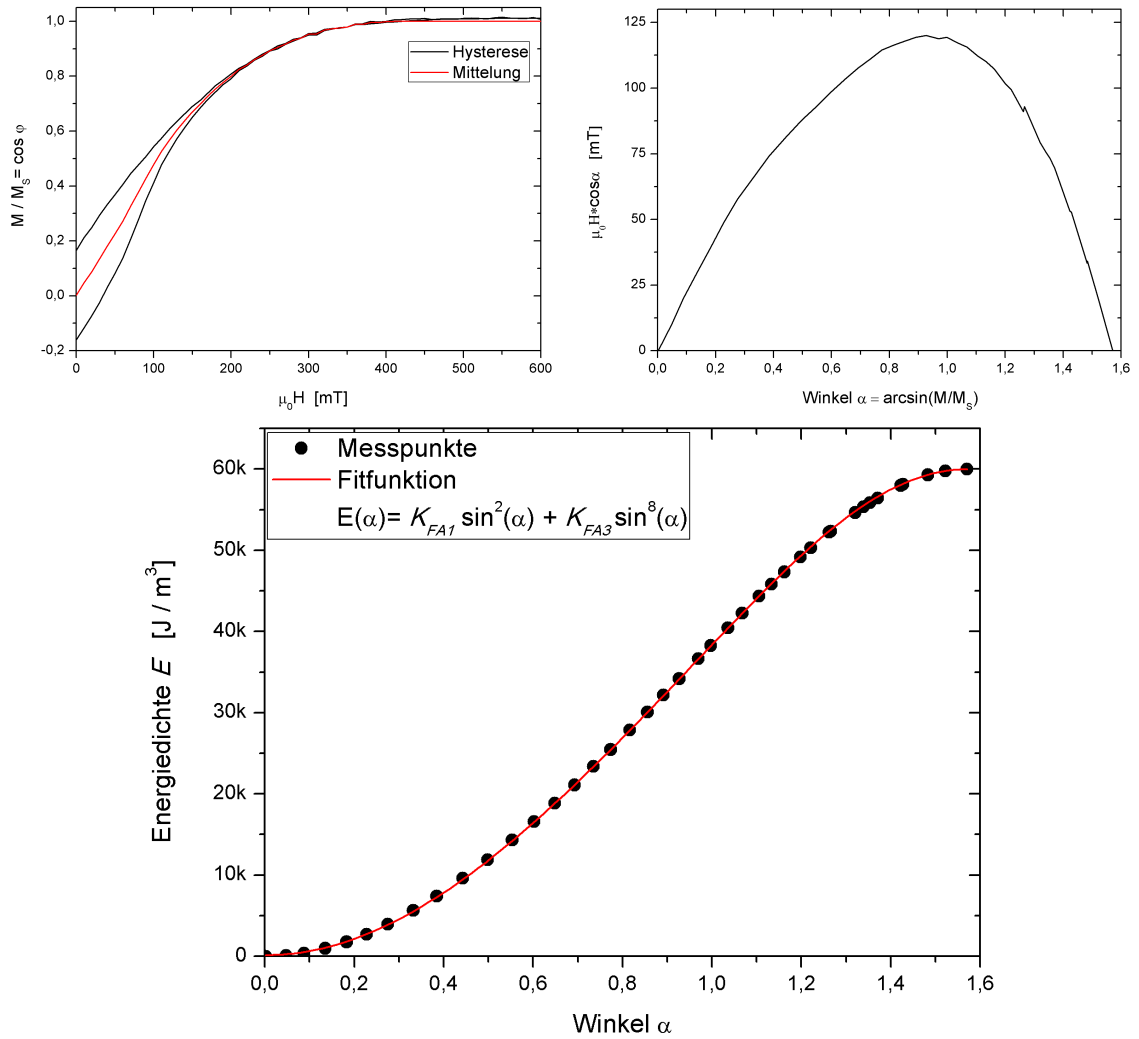
$$E = K_{FA_1} \sin^2(\alpha) + K_{FA_3} \sin^8(\alpha) \quad (5.6)$$

---

<sup>4</sup>1 Minute aufgeweitetes Gel:  $\mu_0 H_C = 46.6$  mT, Peak der SFD bei 46.2 mT

9 Minuten aufgeweitetes Gel:  $\mu_0 H_C = 77.7$  mT, Peak der SFD bei 79.2 mT

## 5. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.14.:** Bestimmung der Formanisotropiekonstante von Nickel-Nano-Stäben. Die Stäbe wurden als magnetische Phase des 9 Minuten aufgeweiteten anisotropen harten Ferrogels, dessen Vorzugsrichtung senkrecht zum angelegten Magnetfeld war, gemessen. Oben links: Positiver Teil der gemessenen Hysterese-Schleife und Mittelung ihrer beiden Äste. Oben rechts: Verlauf des Integranden aus Gleichung (5.4) als Zwischenschritt bei der Auswertung. Unten: Gemäß Gleichung (5.4) bestimmte Energiedichte sowie Anpassung dieser Kurve nach Gleichung (5.6). Für die eine Minute lang aufgeweitete Probe wird analog vorgegangen.

verwendet wurde.

Tabelle 5.4 gibt die auf diese Weise bestimmten Formanisotropiekonstanten der beiden Ferrogele wieder.

Aufweitzzeit $t_A$ [min]	$K_{FA_1}$ [kJ/m <sup>3</sup> ]	$K_{FA_3}$ [kJ/m <sup>3</sup> ]
1	43.95	11.29
9	50.75	9.07

**Tabelle 5.4.:** Werte der gemessenen Formanisotropiekonstanten der beiden Ferrogele, bestimmt als Fitparameter der Funktion aus Gleichung (5.6), Literaturwerte:  $K_{FA_1} = 70.3 \text{ kJ/m}^3$ . Dieser ergibt sich aus dem Zusammenhang  $K_{FA} = 1/4\mu_0 M_S^2(1 - 3N_{||})$  (Kapitel 4.3) und dem von Osborn bestimmten Wert von  $N_{||}$  [40].

Diese liegen ca. 30% bis 40% unterhalb des Literaturwertes. Sie sind also mitverantwortlich für die gegenüber der nach dem SWM erwarteten verringerten Koerzitivität. Aus diesen geringeren Formanisotropiekonstanten ergeben sich Koerzitivfeldstärken von  $H_C = 178.2 \text{ mT}$  (1 Minute) bzw.  $H_C = 205.7 \text{ mT}$  (9 Minuten). Jedoch waren die gemessenen Koerzitivfeldstärken von  $\mu_0 H_C = 46.6 \text{ mT}$  (1 Minute) und  $\mu_0 H_C = 77.7 \text{ mT}$  deutlich niedriger als diese Werte. Folglich ist das Ummagnetisierungsverhalten der Stäbe, welches, wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, deutlich von der delokalisierten kohärenten Rotation abweicht, der Hauptgrund für die Diskrepanzen zwischen den experimentellen Befunde und den Vorhersagen des SW-Modells.

Des Weiteren zeigt sich, dass bei der länger aufgeweiteten Probe gegenüber der kürzer aufgeweiteten  $K_{FA_1}$  ansteigt, während sich  $K_{FA_3}$  verringert. Dies spricht wieder für eine Annäherung an ideales SW-Verhalten.

Mit der Untersuchung der Formanisotropiekonstante wird der Vergleich der experimentellen Befunde mit dem SWM beendet. Nachdem mit Hilfe des Aufweitens Stäbe mit verschiedenem Homogenisierungsgrad synthetisiert wurden, soll nun durch eine Anlassbehandlung der Einfluss der Korngröße auf die magnetischen Eigenschaften der Stäbe untersucht werden. Sollte dies zu einer Erhöhung der Koerzitivfeldstärke führen, wäre eine einfache Methode zur weiteren Verbesserung der magnetischen Eigenschaften der Stäbe gefunden.

### 5.3. Einfluss einer Anlassbehandlung auf die magnetischen Eigenschaften und Mikrostruktur der Stäbe

Um die Stäbe einer Anlassbehandlung zu unterziehen, wurden ein nicht aufgeweitetes und ein 9 Minuten lang aufgeweitetes Templat mit Nickel befüllt. Beide befüllten Template wurden geteilt und jeweils ein Teil wie gewohnt durch statische Magnetisierungsmessungen und Elektronenmikroskopie charakterisiert. Die beiden anderen Teile wurden für 17 Stunden bei 400 °C angelassen<sup>5</sup>. Um eine Oxidation der Stäbe aufgrund der Temperaturbehandlung zu minimieren, wurde der Vorgang in einem permanenten Strom aus Formiergas<sup>6</sup> durchgeführt.

Aufweitzeit $t_A$ [min]	Angelassen	Stablänge $L$ [nm]	Stabbreite $D$ [nm]	Aspektv. $n = \frac{\langle L \rangle}{\langle D \rangle}$	Korngröße $\mu$ [nm]	$\sigma$
0	nein	267.6 ± 77.2	10.9 ± 2.3	24.6	7.0	1.6
0	ja	259.7 ± 65.0	12.5 ± 2.3	20.8	7.7	1.5
9	nein	361.6 ± 74.6	17.1 ± 2.6	21.1	9.0	1.4
9	ja	310.3 ± 90.2	17.5 ± 2.5	17.7	8.3	1.5

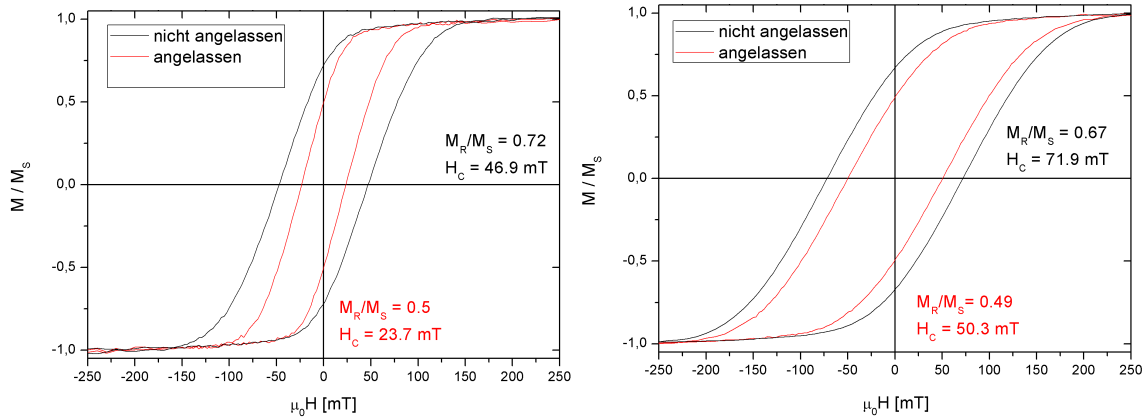
**Tabelle 5.5.:** Vergleich zwischen unbehandeltem und dem ausgeheiztem Templat: geometrische Daten von Stäben, deren Template während der Herstellung unterschiedlich lang aufgeweitet wurden sowie der Durchmesser der Körner dieser Stäbe unter der Annahme, dass die Korngröße log-normalverteilt ist. Die Größen  $\sigma$  und  $\mu$  beziehen sich auf Gleichung (5.1). Den Messungen liegen Hellfeldaufnahmen von ca. 100 Stäben sowie der minimale und maximale Durchmesser von ca. 150 Körnern (Dunkelfeldaufnahmen) zugrunde.

Tabelle 5.5 bestätigt, dass die Proben ein genügend hohes Aspektverhältnis aufweisen ( $n \geq 10$ ). Es zeigt sich, dass die Korngröße bei der nicht aufgeweiteten Probe um ca. 10% zunimmt und die der 9 Minuten lang aufgeweiteten Probe um ca. 9 % abnimmt.

Abb. 5.15 zeigt die Magnetisierungsmessungen der beiden Proben vor und nach der

<sup>5</sup>Eine höhere Temperatur ist nicht möglich, da dies zu einer Verformung des Aluminiumbleches (Bestandteil des Templats) führt.

<sup>6</sup>Stark reduzierendes Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff.



**Abbildung 5.15.:** Vergleich der statischen Magnetisierungsmessungen von befüllten Templaten im Ausgangszustand, direkt nach der Befüllung und nach einer Anlassbehandlung. Links: Das Templat wurde vor der Befüllung nicht aufgeweitet. Rechts: Das Templat wurde vor der Befüllung 9 Minuten lang aufgeweitet.

Anlassbehandlung. Es zeigt sich, dass die Temperaturbehandlung bei beiden Proben zu einer deutlichen Verringerung der Koerzitivität und der Remanenz geführt hat. Dies kann im Wesentlichen zwei Ursachen haben:

1. Der Korngrößenunterschied wirkt sich aufgrund der zu- bzw. abnehmenden magnetokristallinen Anisotropie schwächend auf die magnetische Koerzitivität der Probe aus. Dieser Effekt sollte jedoch nicht so groß sein, da die verschieden lang aufgeweiteten Proben in Kapitel 5.1.2 auch Variationen in der Korngröße, jedoch keine so starken Änderungen im magnetischen Verhalten der befüllten Template aufweisen.
2. Während der Temperaturbehandlung finden Veränderungen statt, welche zwar einen starken Einfluss auf die Magnetisierungsmessungen der befüllten Template haben, aber durch eine TEM-Charakterisierung nicht nachweisbar sind. Um dem nachzugehen, wäre es sinnvoll, an den Proben Neutronenstreuung durchzuführen, um Rückschlüsse auf die magnetische Mikrostruktur der Stäbe ziehen zu können.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass es sehr wahrscheinlich ist, dass die Korngröße einen vernachlässigbaren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Stäbe hat, aber die Anlassbehandlung in keinem Fall zu empfehlen ist, da sie die

Koerzitivität und Remanenz der Stäbe reduziert. Hiermit wird die Untersuchung der „klassisch synthetisierten“ befüllten Template abgeschlossen.

## 5.4. Magnetische Eigenschaften und Mikrostruktur der Stäbe bei mit Gleichspannung befüllten Templaten

Beim klassischen Templatverfahren (Kapitel 2.1) werden die Poren der Aluminiumoxidmatrix in einer elektrochemischen Zelle stromgepulst befüllt. Wechselt man nun von dieser Technik auf das DC-Verfahren (Kapitel 2.2), bei welchem die Poren durch Anlegen einer Gleichspannung befüllt werden, so kann dies zu einer veränderten Mikrostruktur und zu abweichendem magnetischem Verhalten der Stäbe führen.

Die mit Hilfe des DC-Verfahrens hergestellten Stäbe wurden zunächst elektronenmikroskopisch untersucht (Abb. 5.16).

Es ergeben sich Stabbreiten von  $57.5 \pm 5.9$  nm und Stablängen<sup>7</sup> von etwa  $12 \mu\text{m}$ <sup>8</sup>, womit gesichert ist, dass die Stäbe ein ausreichend hohes Aspektverhältnis aufweisen. Auffällig ist, dass die Stabdurchmesser bereits nahe an dem kritischen Stabdurchmesser für Nickel  $D_{\text{krit, Stab}} = 64$  nm liegen, ab dem mit mehrdomänigen Partikeln zu rechnen ist. Es könnten vereinzelt bereits mehrdomänige Partikel vorliegen. Dies könnte der Grund für die vergleichsweise geringe Koerzitivität von  $\mu_0 H_C = 83$  mT (Abb. 5.17) sein.

Des Weiteren fällt auf, dass die Stäbe polykristallin mit log-normalverteilten Korngrößen sind. Legt man eine Verteilung nach Gleichung (5.1) zugrunde, so ergibt sich ein mittlerer Korndurchmesser von  $\mu = 37.2$  nm, wobei die Verteilung eine Breite von  $\sigma = 1.75$  aufweist. Auch diese sehr großen Körner können, aufgrund der Kristallanisotropie, zu einer vergleichsweise geringen Koerzitivität führen.

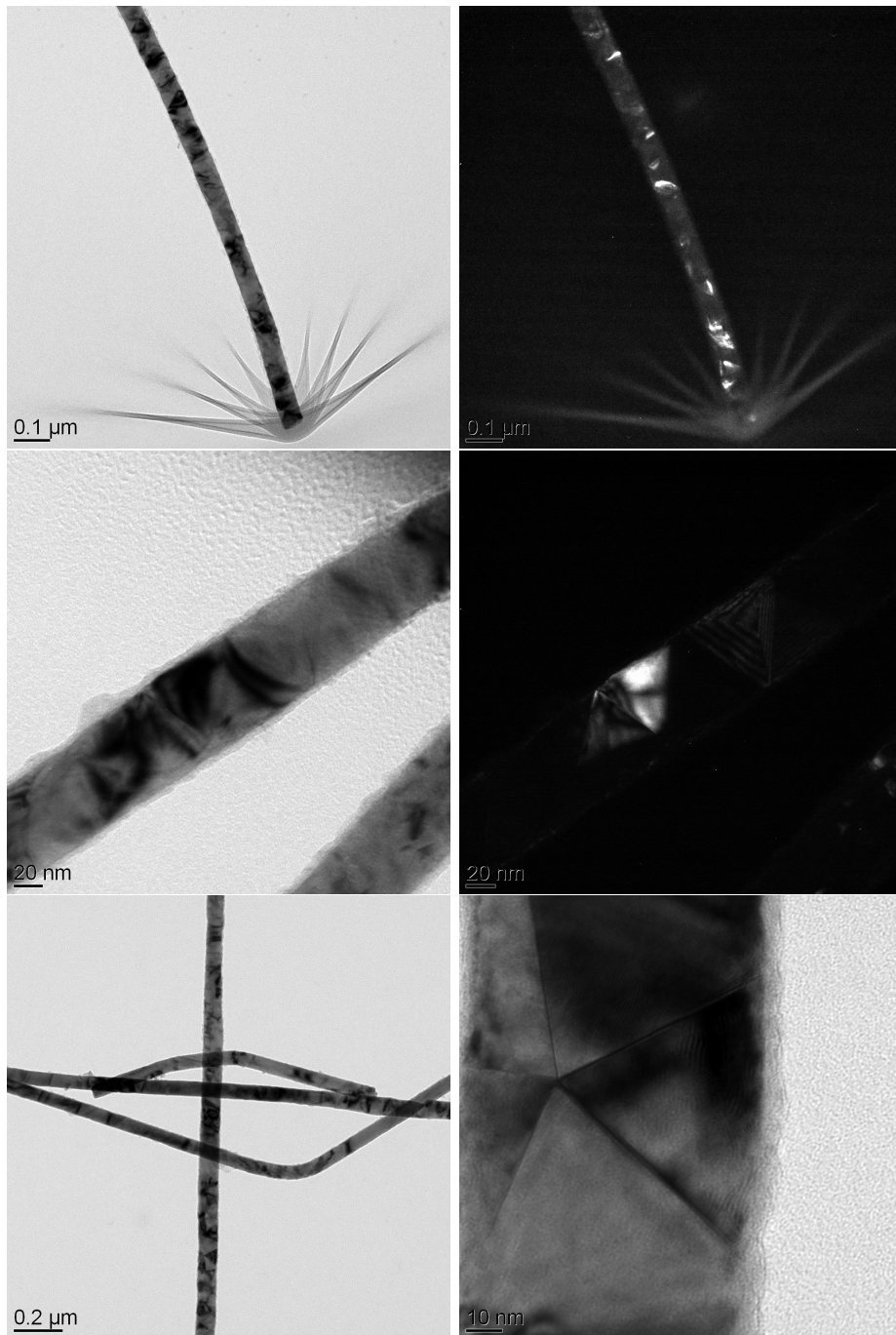
Das „DC-Verfahren“ stellt also keine Möglichkeit zur Optimierung der Koerzitivfeldstärke dar.

---

<sup>7</sup>Dies wurde aus Abb. 2.17 abgeschätzt.

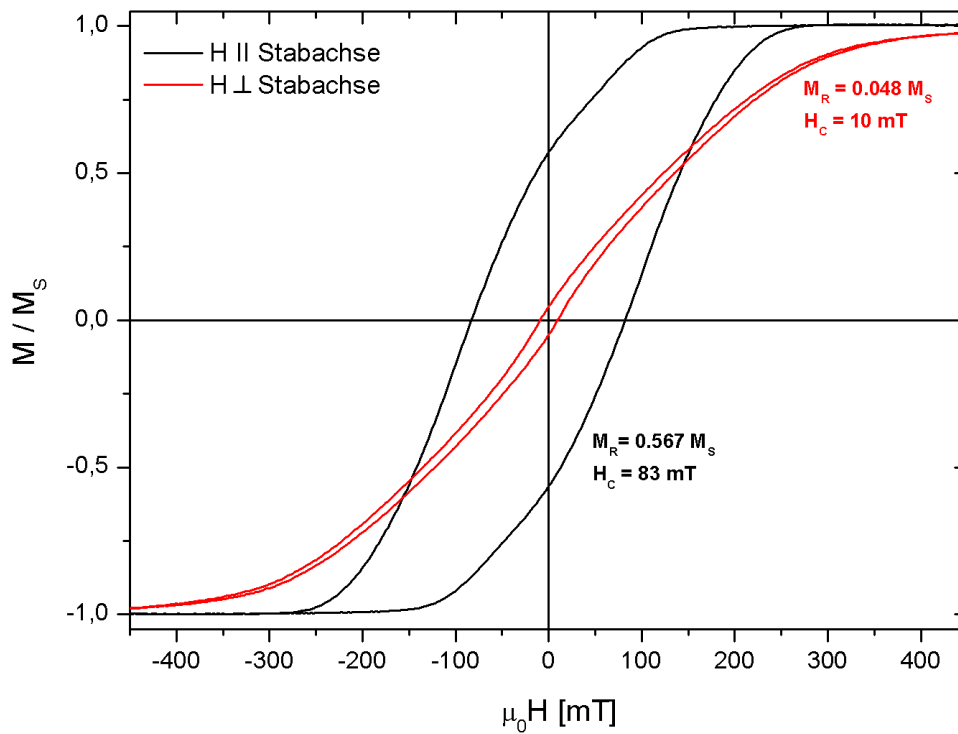
<sup>8</sup>Üblicherweise werden wesentlich kürzere Stäbe erzeugt. Da hier jedoch zum ersten Mal eine DC-befüllte Probe hergestellt wurde und sich herausstellte, dass dies sehr zügig geht, sind die Stäbe dieser Probe sehr lang.





**Abbildung 5.16.:** TEM-Aufnahmen von Nickel-Nanostäben, die mit dem DC-Verfahren hergestellt wurden. Die Dunkelfeldaufnahmen zeigen deutlich, dass die Stäbe nanokristallin sind. Auffällig oft trifft man auf Kristallite, die den Eindruck erwecken, tetraederförmig zu sein. Laut Nielsch [6] entsteht diese tetraederförmige Struktur aufgrund der kfz-Gitterstruktur von Nickel, welche zu einer 5-zähligen Pseudosymmetrie führt. Die Kristallisationsebene ist bevorzugt die (111)-Ebene, sodass die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung senkrecht zur Stabachse orientiert ist.

## 5. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 5.17.:** Magnetisierungsmessung eines mit Nickel befüllten Templats, bei welchem das Nickel mit Gleichspannung elektrochemisch in die Poren abgeschieden wurde.

## 6. Zusammenfassung

Basierend auf der klassischen Templatsynthese konnten formanisotrope, ferromagnetische, eindomänige Stäbe mit Durchmessern zwischen 12 nm und 22 nm und hohem Aspektverhältnis hergestellt werden (Kapitel 5.1). Mit dem Aufweiten der Template in Phosphorsäure wurde ein einfacher Zwischenschritt bei der Synthese eingeführt, welcher zu einer Erhöhung des Stabdurchmessers und zu einer Homogenisierung der Staboberflächen führt (Kapitel 5.1.2). Auf diese Weise konnte der Einfluss einer Variation der Mikrostruktur auf die magnetischen Eigenschaften der Stäbe untersucht werden. Es wurde bei einer Aufweitzeit von 9 Minuten die Koerzitivität der Stäbe von ungefähr 70 mT auf 100 mT erhöht.

Theoretisch werden die synthetisierten Proben im einfachsten Fall durch das SWM beschrieben (Kapitel 4.3). Jedoch zeigen sich insbesondere bezüglich der Koerzitivität starke Abweichungen zwischen den Voraussagen des SWM ( $\mu_0 H_C = 285$  mT) und experimentellen Befunden ( $\mu_0 H_C = 70 - 100$  mT) (Kapitel 5.1.2). Aufgrund von Remanenzmessungen befüllter Template konnte mittels eines Henkel-Plots gezeigt werden, dass die Stäbe im Templat untereinander stark dipolar wechselwirken. Aus diesem Grund wurden die Stäbe als magnetische Phase in Ferrogele eingebaut und statischen Magnetisierungsmessungen unterzogen (Kapitel 5.2). In diesem System sind die Abstände der Stäbe stark erhöht, so dass die dipolaren Wechselwirkungen minimiert werden. So konnte die Formanisotropiekonstante der Stäbe bestimmt werden (Kapitel 5.2.2). Sie war ungefähr 30% geringer als vom SWM vorausgesagt. Dies erklärt die geringen Koerzitivitäten nur teilweise. Die experimentell bestimmte Switchingfelddistribution spricht dafür, dass die Stäbe ein Magnetisierungsumkehrverhalten aufweisen, welches nicht dem kohärenten, delokalisierten Prozess des Stoner-Wohlfarth-Modells entspricht (Kapitel 5.2.1). Die geringen Koerzitivitäten erklären sich also primär durch ein verändertes Magnetisierungsumkehrverhalten. Dies ist wiederum vermutlich durch Abweichungen der Mikrostruktur der Stäbe von der idealen Zylinderform erklärbar, denn Stäbe mit geringerer Oberflächenrauheit und größerem Stabdurchmesser und damit besserem Verhält-

## 6. Zusammenfassung

nis von Oberfläche zu Volumen haben höhere Koerzitivitäten (Kapitel 5.1). Durch TEM-Dunkelfeldaufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Stäbe aus Körnern mit log-normalverteiltem Durchmesser von etwa 10 nm aufgebaut sind. Jedoch konnte auch durch eine Anlassbehandlung der befüllten Template kein Zusammenhang zwischen der Korngröße und den magnetischen Eigenschaften der Stäbe gefunden werden. Diese verursachte aber eine Verringerung der Koerzitivität um bis zu 50%, deren Ursprung durch eine TEM-Charakterisierung nicht aufzuspüren ist.

Zuletzt wurde die Probensynthese grundlegend verändert, um die Mikrostruktur der Stäbe zu beeinflussen. Durch das **DC-Verfahren**, ein weiteres templatbasiertes Vorgehen, wurde eine neue Methode zur Synthese von Nickel-Nanostäben realisiert (Kapitel 2.2). Hierbei musste zunächst das Ausgangsmaterial durch Elektropolitur vorbereitet werden (Kapitel 2.2.1). Mit Hilfe einer zweistufigen Anodisierung wurde eine poröse Aluminiumoxidschicht synthetisiert, welche durch Spannungsumkehr großflächig abgelöst werden kann (Kapitel 2.2.2). Durch das chemische Auflösen des Barrierenoxids mittels Phosphorsäure konnten Aluminiumoxidschichten mit durchgehend geöffneten hexagonal angeordneten Poren synthetisiert werden (Kapitel 2.2.3). Mittels Aufspütern einer metallischen Gegenelektrode werden die Poren auf einer Seite mit einem leitenden Material verschlossen. In einer elektrochemischen Zelle konnten die Poren nun durch Anlegen einer Gleichspannung befüllt werden (Kapitel 2.2.4). Obwohl das Verfahren im Vergleich zur klassischen Templat-synthese zusätzliche Präparationsschritte erfordert und die auf diese Weise synthetisierten Stäbe ähnliche magnetische Eigenschaften sowie Mikrostruktur aufweisen, bietet es doch einige Vorteile:

- Der Befüllungsvorgang verkürzt sich enorm. Um mittels des klassischen Verfahrens ungefähr 100 nm lange Stäbe herzustellen, braucht die stromgepulste Abscheidung mehrere Minuten, während man in dieser Zeit mittels der DC-Abscheidung bereits ca. 10  $\mu\text{m}$  lange Stäbe abgeschieden hat.
- Ein Materialwechsel ist durch einen simplen Austausch des Elektrolyten und eine Anpassung der Abscheidespannung zu realisieren. Bei dem stromgepulsten Verfahren müssen Stromdichte, Dauer des Abscheidepulses, Dauer des Gegenpulses sowie die Dauer der Pause zwischen den Pulsen bestimmt werden.
- Da beim klassischen Templatverfahren mit zunehmender Anodisierungsspannung auch das Barrierenoxid dicker wird, ist dieses Verfahren für sehr dicke

Stäbe gar nicht durchführbar. Bei dem DC-Verfahren entfällt diese Beschränkung gänzlich.

Außerdem gelang es, ein einfaches und effektives Verfahren zur Herstellung eines Teppichs aus Nanostäben zu finden (Kapitel 2.3). Das Problem der Bündelbildung der „Teppichfasern“ konnte durch einen Materialwechsel sowie Anpassung der Stabgeometrie gelöst werden, sodass man letztendlich freistehende, hexagonal angeordnete Gold-Nanostäbe mit minimaler Längenverteilung herstellen konnte, deren Stabachsen senkrecht auf einer Ebene stehen.

## 6. Zusammenfassung

## 7. Ausblick

Eine weitere Erhöhung der Koerzitivität könnte durch einen Materialwechsel bewerkstelligt werden. Hierzu sollte man Stäbe aus einem Material mit hoher spontaner Magnetisierung bei ähnlicher Formanisotropiekonstante wie beispielsweise Permalloy herstellen.

Auch eine weitere Erhöhung des Stabdurchmessers könnte hilfreich sein. Da jedoch die Barrierenoxiddicke mit der Anodisierungsspannung zunimmt, ist es sehr schwierig, dicke Stäbe mit Hilfe der klassischen Templatsynthese herzustellen. Mit Hilfe des DC-Verfahrens kann dieses Problem umgangen werden und es sollte möglich sein, Stäbe mit hohen Durchmessern (ca. 150 nm) zu synthetisieren. Bei dieser Methode sollte auch eine Befüllung der Poren mit den unterschiedlichsten Legierungen wesentlich einfacher möglich sein als mit der stromgepulsten Abscheidung. Statt vier<sup>1</sup> Prozessparametern muss nur noch einer<sup>2</sup> ermittelt werden.

Soll in Zukunft das Verständnis bezüglich der Koerzitivität weiter vertieft werden, so muss der Magnetisierungsumkehrprozess näher untersucht werden. Dies könnte beispielsweise durch die Bestimmung des Aktivierungsvolumens des Magnetisierungsumkehrprozesses (Kapitel 4.4.2) geschehen. Liegt dieses deutlich unterhalb des Stabvolumens, so spricht dies dafür, dass eine lokalisierte Magnetisierungskehr mit Keimbildung vorliegt.

Zuletzt besteht noch starker Charakterisierungsbedarf bei den Teppichen aus Nanostäben. Diese können Grundlage für die Synthese ferromagnetischer Gelschichten sein, welche vermutlich sehr starke Reaktionen auf Magnetfelder zeigen<sup>3</sup>. Diese haben den Vorteil, dass die theoretische Berechnung der Bilanz aus kooperativ magnetischen und elastischen Eigenschaften vergleichsweise einfach ist. Des Weiteren könnten die Nano-Teppiche Ausgangspunkt für mechanische Druckversuche auf kleinstem Maßstab sein.

---

<sup>1</sup>Spannung, Dauer positiver Puls, Dauer Pulspause, Dauer negativer Puls

<sup>2</sup>Spannung

<sup>3</sup>Dies liegt darin begründet, dass in Gelschichten wesentlich höhere Konzentrationen magnetischer Partikel realisiert werden können.

## 7. Ausblick



# A. Messung der Rauheit von elektropoliertem Aluminium

Um zu verifizieren, dass die Elektropolitur den erwünschten Effekt bringt, wurde die Rauheit einer Aluminiumfolie nach verschiedenen Behandlungsschritten untersucht.

## Messung der Rauheit

Die untersuchte Aluminiumfolie wurde für zwei Stunden in einem Vakuumofen bei 370 °C ausgeheizt und dann in drei Teile geteilt. Die drei Teile wurden unterschiedlich lange elektropoliert (1 Minute, 2 Minuten, 5 Minuten). Nach jedem Schritt wurde die Rauheit bestimmt.

Die Proben wurden zunächst mit einem *Nanosurf 488* Profilometer der Firma *S.A.S Technologies* (vermessene Fläche 1 mm × 1 mm, Auflösung in  $z$ -Richtung 100 nm) und dann mit einem *Zygo* Weißlichtinterferometer (vermessene Fläche: 270 μm × 270 μm, Auflösung 0.1 nm) vermessen.

Während mit dem Profilometer die gesamte Rauheit berücksichtigt wurde, wurde das Weißlichtinterferometer mit einem Hochpassfilter verwendet, welcher nur Frequenzen oberhalb von  $285.71 \frac{1}{\text{nm}}$  (entspricht Wellenlängen unterhalb von 3.5 μm) in die Auswertung eingehen lässt.

Zur Charakterisierung der Rauheit wurden folgende Größen verwendet:

### $R_a$ (arithmetischer Mittenrauwert):

$R_a$  ist das arithmetische Mittel der absoluten Beträge aller innerhalb der Bezugsfläche  $A$  gemessenen Abstände  $h_i$  (Abb. 2.8) des aufgenommenen Profils von einer ausmittelnden Bezugsebene:

$$R_a = \frac{1}{A} \int_0^A |h_i| dA .$$

## A. Messung der Rauheit von elektrolytiertem Aluminium

$R_t$  (**maximale Profilhöhe oder Rautiefe**):  $R_t$  ist der maximale Unterschied in der Profilhöhe (Abb. 2.8).

Tabelle A.1 zeigt, dass der Mittenrauwert bei der Profilometermessung durch Ausheizen zunächst erhöht, dann nach kurzer Politur verringert und bei längerer Politur wieder erhöht wird. Auch die Messung mit dem Weißlichtinterferometer, welches nur die Rauheiten auf Nanometerskala berücksichtigt, zeigt eine Erhöhung der Rauheit durch den Ausheizvorgang, gefolgt von einer deutlichen Erniedrigung durch kurzes Polieren. Langes Polieren spiegelt sich in dieser Messung, im Gegensatz zur Profilometermessung, in einer weiteren Abnahme der Mittenrauheit und schließlich dem Erreichen eines Plateaus wider. Dies stimmt gut mit dem zeitlichen Verlauf der elektrischen Stromdichte während des Politurvorgangs überein (Abb.2.9), welche ebenfalls einen konstanten Wert erreicht.

Der Anstieg der Mittenrauheit bei längerer Politur lässt sich mit der Entstehung makroskopisch sichtbarer Defekte (winzige Löcher fressen sich in das Material) erklären.

Probenzustand	Profilometermessung $R_a$ [nm]	Weißlichtinterferometer $R_a$ [nm]
unbehandeltes Blech	220	27.6
ausgeheiztes Blech	328.5	35.9
Blech nach Ausheizen und einer Minute Elektropolitur	213.0	11.3
Blech nach Ausheizen und zwei Minuten Elektropolitur	236.5	1.7
Blech nach Ausheizen und fünf Minuten Elektropolitur	331.0	1.6

**Tabelle A.1.:** Arithmetischer Mittenrauwert  $R_a$  eines Aluminiumbleches in verschiedenen Behandlungsstadien. Vergleich zwischen Profilometermessungen und Messungen mit einem Weißlichtinterferometer mit Hochpass-Filter.

Da durch Elektropolitur nur herausstehende Spitzen entfernt, jedoch keine Löcher

aufgefüllt werden, ist die Rautiefe durch Politur über mehrere Minuten bei Berücksichtigung des gesamten Profils (Profilometer) kaum und bei Verwendung eines Hochpassfilters (Weißlichtinterferometer) nur mittelmäßig beeinflussbar.

Probenzustand	Profilometermessung $R_t$ [nm]	Weißlichtinterferometer $R_t$ [nm]
unbehandeltes Blech	2830	848.7
ausgeheiztes Blech	3160	971.0
Blech nach Ausheizen und einer Minute Elektropolitur	3180	791.9
Blech nach Ausheizen und zwei Minuten Elektropolitur	2794	450.0
Blech nach Ausheizen und fünf Minuten Elektropolitur	2558	523.7

**Tabelle A.2.:** Maximale Profilhöhe  $R_t$  eines Aluminiumbleches in verschiedenen Behandlungsstadien. Vergleich zwischen Profilometermessungen und Messungen mit einem Weißlichtinterferometer mit Hochpassfilter.

*A. Messung der Rauheit von elektrolytiertem Aluminium*

# B. Transparenz der Aluminiumoxidmembran in Abhängigkeit ihrer Benetzung

Während der Arbeit mit den Oxidmembranen fiel auf, dass die milchigen Oxid-schichten bei Kontakt mit Wasser klar und transparent wurden. Sobald das Wasser verdunstet ist, wird die Membran wieder milchig und undurchsichtig (siehe Abb. B.1). Diese Beobachtung wurde auch auf Video aufgezeichnet und kann unter

*<http://www.youtube.com/watch?v=gyrUHLt0xFY>*

eingesehen werden.

Als Grund für dieses Verhalten kann die optische Homogenisierung des Materials durch die Befüllung der Poren mit Wasser angeführt werden.

Die optischen Eigenschaften solcher Membrane sind Gegenstand aktueller Forschung, wurden allerdings im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht weiter untersucht.

B. Transparenz der Aluminiumoxidmembran in Abhängigkeit ihrer Benetzung

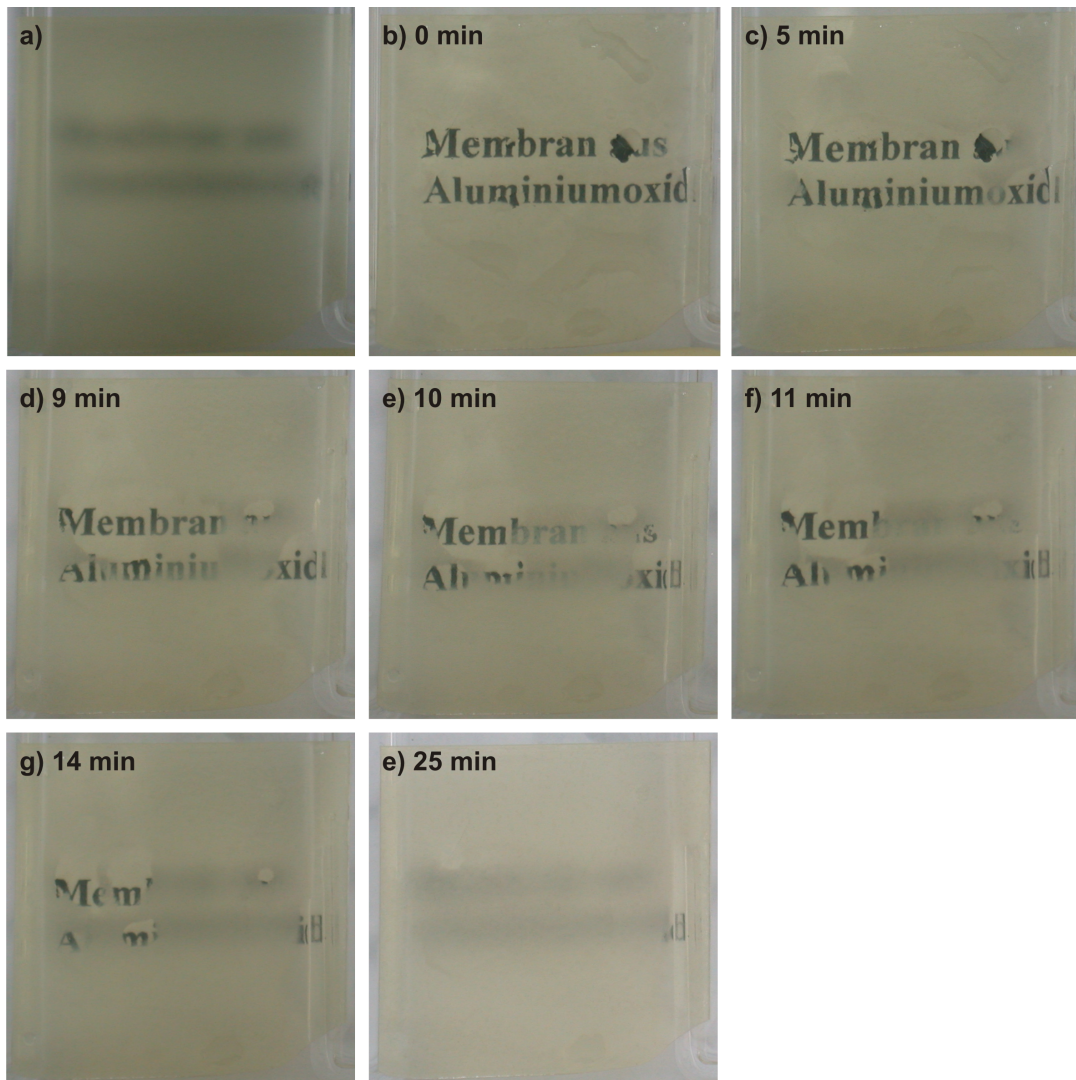
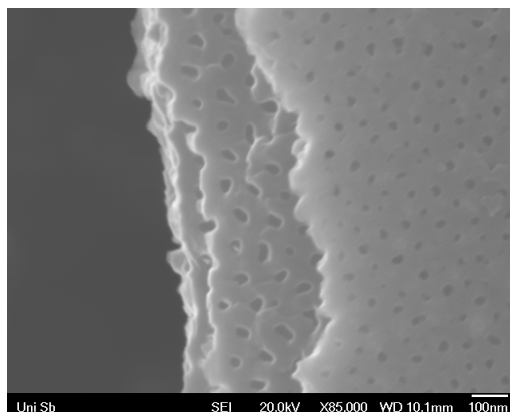


Abbildung B.1.: Änderung der Durchsichtigkeit der Membran als Funktion der Wartezeit nach dem Benetzungsvorgang.

## C. Aufweiten der konisch zulaufenden Porenkanäle

Thompson und Furneaux [18] zeigten, dass Poren an der vom Aluminium abgewandten Seite konisch zulaufen. Dies wird damit erklärt, dass zu Beginn des Porenwachstums an den Spitzen des Aluminiums (dort, wo zwei Porenkeime aneinander grenzen) vermehrt Aluminiumoxid gebildet wird.

Thompson und Furneaux untersuchten Aluminiumoxid, welches in Phosphorsäure bei konstanter Stromdichte gewachsen ist. Obwohl in dieser Arbeit die Anodisierung in Oxalsäure bei konstanter Spannung durchgeführt wurde, zeigen auch diese Proben, am oberen Ende konisch zulaufen (Abb. C.1).



**Abbildung C.1.:** Terrassenartige Bruchkante einer Aluminiumoxidmembran (0.45M Oxalsäure, 4 °C). Man sieht, dass die Porendurchmesser auf höheren Terrassen kleiner sind als bei tiefer liegenden.

Da jedoch durchgehend zylindrische Poren gewünscht sind, wird auch hier versucht, das Oxid am oberen Ende der Poren etwas aufzulösen, um dem Verjüngen des Porendurchmessers entgegenzuwirken.

Zu diesem Zweck wird die Oxidschicht mit der Porenöffnung nach unten auf eine

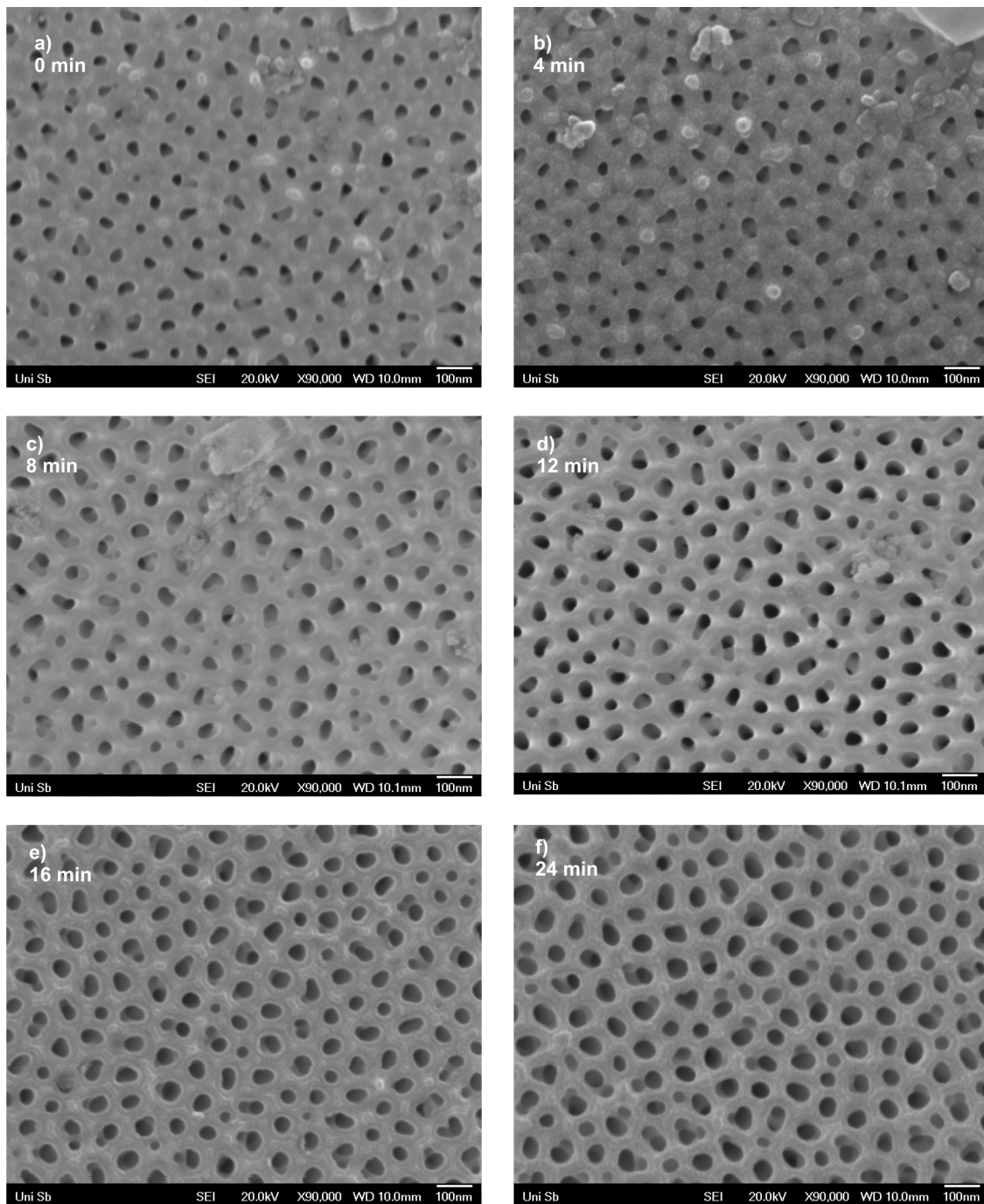
### *C. Aufweiten der konisch zulaufenden Porenkanäle*

Säure gelegt. Aufgrund des geringen Gewichts der Oxidmembran und der Oberflächenspannung der Säure taucht die Oxidschicht nicht komplett ein, sondern schwimmt auf der Säure. Da die Poren mit Luft gefüllt sind und diese nicht entweichen kann (die andere Seite der Poren ist mit dem Barrierenoxid verschlossen), kann keine Säure in die Poren eindringen und es wird nur der Poreneingang angeätzt.

Abb. C.2 zeigt, wie sich der Poreneingang mit zunehmender Ätzzeit öffnet.

In der Praxis wurde also die Membran mit der offenen Seite nach unten auf 0.5M Phosphorsäure (bei 30 °C) für 20 Minuten schwimmen gelassen.





**Abbildung C.2.:** Oberseite (dem Barrierenoxid abgewandt) einer bei 40 V in Oxalsäure hergestellten Oxidschicht. Die Oxidschicht wurde auf 0.5M Phosphorsäure (bei 31 °C) mit der Oberseite zur Säure für 0, 4, 8, 12, 16 und 24 Minuten schwimmen gelassen.

*C. Aufweiten der konisch zulaufenden Porenkanäle*

# Danksagung

Am dankbarsten bin ich für meine Familie: Meine Freundin Elisabeth, die mich unterstützt und ohne die ich mir mein Leben nicht mehr vorstellen kann und die ich sehr liebe, meine Tochter Johanna, die lustig, lieb und ein wenig eigenwillig ist und meinen Sohn Benjamin, der schon beim Aufstehen morgens pure Lebensfreude versprüht und am liebsten den ganzen Tag essen würde. Dank gilt auch allen Tanten, Onkel etc. der Kinder und insbesondere den beiden Großmüttern, da ohne ihre Hilfe bei der Kinderbetreuung ein Studium mit Kindern für uns unmöglich gewesen wäre. Meinem Vater danke ich für die Weckung meines Interesses an Technik. Meinem Schwiegervater in spe danke ich dafür, dass er mir seine Tochter anvertraut hat ;-).

Herrn Prof. Dr. R. Birringer danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeiten, die sich für mich daraus ergeben, sowie für interessante Diskussionen physikalischer und gesellschaftspolitischer Natur.

Herrn Prof. Dr. U. Hartmann danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur meiner Diplomarbeit.

Herrn Dr. A. Tschöpe danke ich für die Idee des Themas sowie der gesamten Betreuung meiner Diplomarbeit. Die Arbeit mit ihm macht Spaß, da es immer mehr Ideen gibt, als man je ausführen kann.

P. Bender danke ich für die Einführung ins Handwerkszeug eines Experimentators der Probensynthese, dem Umgang mit Messapparaten, sowie der vielen Korrektur-Iterations-Schritte beim Zusammenschreiben, den Dingen, die er für mich zu Ende führte, wenn ich nicht bis in die späten Abendstunden selbst hier sein konnte und für den Spaß, den wir zusammen haben. Außerdem sorgt er durch das Ankurbeln von Besuchen in den verschiedenen Cafés auf dem Campus für Zerstreuung und Abwechslung.

### *C. Aufweiten der konisch zulaufenden Porenkanäle*

J. Schmauch danke ich für die Einführung in REM und TEM sowie für kulinarische Anregungen. Jörg: Denk dran, ich werde noch zum Hausbesetzer!

H.-J. Schwarz danke ich für die Unterstützung beim Aufbau von Experimenten. Es macht wirklich, Spaß, mit dir zusammenzuarbeiten!

A. Günther danke ich dafür, dass sie mir so manchen Kniff im Labor zeigte, über meine Witze lacht und mich (Nichtraucher) immer an ihren Raucherpausen vor der Tür teilhaben lässt, damit man auch als Physiker mal an die „frische Luft“ kommt.

B. Lechthaler danke ich für ... hm ... hm ... Spaß, Spionage-Arbeiten bei Mücklichs, Zeitvertreib, Filmempfehlungen. Im Ernst, die Zeit im Büro mit dir war echt unproduktiv (das ist ein Kompliment), weil es einfach zu lustig war. Übrigens hätte es an dieser Stelle mehr Lob gegeben, wenn ein ordentlicher Ausstand stattgefunden hätte ;-).

J.-P. Bick danke ich dafür, dass er mir dann doch noch irgendwann meine Blu-Rays und das Laufwerk zurückgegeben hat \*g\*. Außerdem war's hier mit Dir immer lustig, insbesondere wenn Voldemort vorbeischaute.

C. Braun danke ich für die Kuchen seiner Mutter ;-). Nee, im Ernst, mit dir kann man echt gut über so manchen Quatsch lachen.

M. Grewer danke ich für's Home-Theater- und Kampfkunstfachsimpeln.

M. Ames danke ich dafür dass er mich im FoPra nicht gekillt hat, als in Elisabeth der Putzfimmel hervor kam.

A. Ferdinand danke ich für so manches Gespräch zur Vereinbarkeit bzw. unvereinbarkeit von Familie und Beruf.

Dr. M. Wolf danke ich fürs Korrekturlesen, konstruktive Anmerkungen und den Spaß an verrückten Ideen.

Dr. F. Döbrich danke ich dafür, dass er immer so ein guter Bürokollege war. Im Ernst, ich hab nie mit einem netteren, ruhigeren, unkomplizierteren, unnervigeren Menschen ein Zimmer geteilt. Ja es war fast so, als wäre er nie da gewesen. Moment, er war ja auch nie im Büro ;-). Dafür trieb sich immer so ein Typ in der Bibliothek rum ... hm ... Jedenfalls zeugen leere Mensa-Dessert-Schälchen und Erinnerungen an interessante Diskussionen mit ihm von seiner Existenz.

Dr. J. Markmann danke ich fürs tiefgreifende Philosophieren über die Welt und die Interaktionen ihrer Bewohner untereinander.

A. Sander danke ich für Austausch und Informationen über die wichtigsten sub-1 m-Teilchen im Leben, die Kinder. Außerdem verdanke ich so manchem Gespräch mit ihr, dass sich mein Realitätsverlust und das Abdriften in die akademische Welt in Grenzen hält.

E. Wagner... Ach Etienne, ich danke dir, dass du uns alle hier an jedem auch noch so unbedeutenden deiner Gedanken teilhaben lässt, ob wir wollen oder nicht ;-). Auch die Tage nach der Weihnachtsfeier, als ich dich, den Prototyp eines Lehrers, morgens im Büro mit einem Bierkrug in der Hand antraf, waren köstlich.

M. Davis danke ich dafür, dass er mich nicht tötete, als ich seinen 99 ct Greifer beschädigte und dafür, dass er mich öfters von der Arbeit abhält und dafür dass er mir das defekte Tapedeck abgenommen hat ;-).

N. Haselmaier danke ich dafür, dass sie meine anderen beiden Büromitbewohner zu händeln weiß und es ab und zu sogar schafft, Etiennes Redefluss zu unterbrechen.

C. Jörg danke ich für die Hilfe im Umgang mit der Bürokratie und gelegentliches „aufs Kind Aufpassen“.

*C. Aufweiten der konisch zulaufenden Porenkanäle*

# Literaturverzeichnis

- [1] R. Skomski  
Nanomagnetics  
J. Phys.: Condens. Matter **15**, 841 (2003)
  
- [2] D.J. Dunlop  
Rep. Prog. Phys. **53**, 707, 1990
  
- [3] D.J. Craik und R.S. Tepple  
Rep. Prog. Phys. **24**, 116, 1961
  
- [4] R. Skomski und J.M.D. Coey  
Permanent Magnetism  
Institute of Physics Publishing, (1999)
  
- [5] P. Bender  
Templatbasierte Synthese formanisotroper magnetischer Partikel und Untersuchung ihrer magnetischen Eigenschaften in Ferrogelen
  
  
- [6] K. Nielsch  
Hochgeordnete ferromagnetische Nanostabensembles - Elektrochemische Herstellung und magnetische Charakterisierung  
Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2002)
  
- [7] Hui Pan, Han Sun, Cheekok Poh, Yuanping Feng und Jianyi Lin  
Single-crystal growth of metallic nanowires with preferred orientation  
Institute of Physics Publishing, Nanotechnology **16** (2005), Seite 1559-1564
  
- [8] J. Siejka und C. Ortega  
An O<sup>18</sup> Study of Field-Assisted Pore Formation in Compact Anodic Oxide Films on Aluminium  
Journal of The Electrochemical Society, **124**(6), S. 883-891, 1977.

- [9] G.E. Thompson und G.C. Wood  
Porous anodic film formation on aluminium  
Nature **290**(5803), S. 230-232, 1981
- [10] J. Choi  
Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications  
Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2003)
- [11] H. Masuda und K. Fukuda  
Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina  
Science **268**(1466) (1995) Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 2008
- [12] W. Sautter, G. Ibe und J. Meier  
Untersuchungen über die elektrolytische Färbung von anodisch oxidiertem Aluminium und die Struktur der farbgebenden Teilchen  
Aluminium: International Journal for Industry, Research and Application, **50**, S. 143-149, 1974.
- [13] S. Ono und N. Masuko  
The duplex structure of cell walls of porous anodic films formed on aluminium  
Corrosion Science **33**(3), S. 503-507, 1992
- [14] Tobias Klein  
Herstellung eines Ferrofluids durch Dispersion formanisotroper magnetischer Nanopartikel aus einer Templatsynthese  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 2008
- [15] C.-M. Shen, X.-G. Zhang und H.-L. Li  
DC electrochemical deposition of CdSe nanorods array using porous anodic aluminium oxide template  
Material Science and Engineering A, (303)(1-2), S. 19-23, 2001.
- [16] T. Kyotani, W.H. Xu, Y. Yokoyama, J. Inaharaa, H. Touhara und A. Tomita  
Chemical modification of carbon-coated anodic alumina films and their application to membran filter  
Journal of Membrane Science, (196), S. 231-239, 2002



- [17] Jörg J. Schneider, Jörg Engstler, Karl P. Budna, Christian Teichert and Steffen Franzka  
Freestanding, Highly Flexible, Large Area, Nanoporous Alumina Membranes with Complete Through-Hole Pore Morphology  
Eur. J. Inorg. Chem. 2005, 2352-2359
- [18] G.E. Thompson, R.C. Furneaux, G.C. Wood, J.A. Richardson und J.S. Goode  
Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium  
Nature **272**(433-435) (1978).
- [19] 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 und F.B. Humphrey  
Micromagnetic Behavior of Elektrodeposited Cylinder Arrays  
Phys.Rev. B **65**(1444417) (2002).
- [20] H. Koop  
Untersuchung des Einflusses der geometrischen Form auf das Schaltverhalten magnetischer Tunnellelemente im sub -  $\mu\text{m}$  Bereich  
Dissertation, Universität Bielefeld (2004).
- [21] A.H. Morrish  
The Physical Principles of Magnetism  
John Wiley and Sons, Inc. 1966
- [22] D.J. Sellmayer, M. Zheng, R. Skomski und D. Sellmayer  
Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays  
J. Phys. Condens. Matt. **13**(433-460) (2001)
- [23] S. Thamm  
Untersuchungen an Pigmenten magnetischer Datenträger und Vergleich mit Eigenschaften idealer Stoner-Wohlfarth-Teilchen  
Dissertation, TU Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, ISBN 3-89588-904-0, 1997
- [24] R.W. Chantrell, M. Fearon  
Interaction effects in the remanence curves of recording media  
7th International Seminar on Magnetism, Seite 179-192, Dresden, 1989. Hochschule Friedrich List.

- [25] F.E. Pinkerton  
Quench rate dependence of the initial magnetization in rapidly solidified Neodymium-Iron-Boron ribbons.  
IEE Trans. on Magnetics, 22(5): 922-924, 1986
- [26] J. Geshev and M. Mikhov  
Remanence curves for a disordered system of three and four-axial particles. Henkel-type plot.  
JMMM, 83:183-188, 1990.
- [27] A. Aharoni  
Introduction of the Theory of Ferromagnetism  
Oxford Science Publications (1996)
- [28] A. Günther  
Templatgesteuerte Synthese von magnetischen Nanorods und Untersuchung ihrer magnetischen Eigenschaften  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 2007
- [29] A. Aharoni  
Angular dependence of nucleation by curling in a prolate spheroid  
J. Appl. Phys. **82**, 1281 (1997)
- [30] B.T. Matthias, R.M. Bozorth und J.H. Van Vleck  
Ferromagnetic Interactions in EuO  
Phys.Rev. Lett. **7**, 160 (1961)
- [31] A. Huber und R. Schäfer  
Magnetic Domains  
Springer, Berlin, 1998
- [32] S. Blundell  
Magnetism in Condensed Matter  
Oxford University Press, oxford, 4. Auflage (2001)
- [33] S. Bedanta  
Superparamagnetism in magnetic nanoparticle systems  
Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2006)

- [34] E.C. Stoner und E.P. Wohlfarth  
A mechanism of magnetic hysteresis in heterogenous alloys  
IEEE Transactions on Magnetics **27**(4) (1991).
- [35] K. Kopitzki und P. Herzog  
Einführung in die Festkörperphysik  
6. Auflage, Teubner Verlag, (2007), ISBN 978-3-8351-0144-9
- [36] I.S. Jacobs und C.P. Bean  
An approach to elongated fine-particle magnets  
Physical Review **100**(4) (1955)
- [37] K.O. O'Grady and R.W. Chantrell  
Remanence curves of fine particle systems I: Experimental studies  
aus „Magnetic properties of fine particles“ von J.L. Dormann und D. Fiorani  
(Editoren), ICM Warschau, (1994), ISBN 0-444-89552-3
- [38] H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay und D.J. Sellmyer  
Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled  
arrays  
Physical Review B, **65** 134426, 2002
- [39] M. Kunz  
Charakterisierung von Suspensionen magnetischer Nanostäbchen mit Hilfe optischer  
Transmissionsmessungen  
Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 2010
- [40] J.A. Osborn  
Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid  
Physical Review **67**, Nummer 11 und 12, 1945



# Index

- Agglomeratanteil, 81
- Aktivierungsvolumen, 68
- Anlassbehandlung, 88
- Anodisierung, zweistufig, 10
- Aspektverhältnis, 51
- Auflösung, feldinduziert, 8
- Aufweiten der Poren, 12
  
- Barrierenoxid, 11, 27
- Blochwand, 50
- Bohr'sches Magneton, 46
- Boltzmannfunktion, 83
- Brown'sches Paradoxon, 75
  
- Curie-Temperatur, 48
  
- DC-Stäbe, 90
- DC-Verfahren, 19
- Dendriten, 12
- Diamagnetismus, 47
- Dunkelfeldabbildung, 40
  
- Eindomänenteilchen, 51
- Elektropolitur, 20
- Eloxalverfahren, 6
- Entmagnetisierungsremanenz, 61
  
- Ferrofluide, 15
- Ferrogele, 15, 80
  
- Ferromagnetismus, 48
- Formanisotropiekonstante, 53, 64, 85
  
- Hellfeldabbildung, 40
- Henkel-Plot, 63, 79
- Hysterese, 48
  
- klassische Templatsynthese, 6
- Koerzitivfeldstärke, 49
- kohärente Rotation, 56
- Korngröße, 73
  
- Landé-Faktor, 46
- log-Normalverteilung, 73
  
- Magnetisierungsumkehrprozess,  
    kohärent, 56
- Magnetisierungsumkehrprozess,  
    inkohärent, 66
- magnetische Domänen, 49
- magnetische Felder, 45
- magnetische Feldstärke  $\mathbf{H}$ , 47
- magnetische Flussdichte  $\mathbf{B}$ , 47
- magnetische Suszeptibilität, 47
- magnetisches Moment, 46
- Magnetisierung  $\mathbf{M}$ , 47
- Magnetisierungsremanenz, 62
- Mikrostruktur, 71
  
- Nukleationsfeld, 56

## *Index*

Paramagnetismus, 47  
Porenbildung, 8  
  
Rasterelektronenmikroskop, 39  
REM, 39  
Remanenz, 49, 64  
Remanenzmessungen, 61  
  
Sättigungsmagnetisierung, 49  
Spannungsumkehr, 22  
spontane Magnetisierung  $M_{SP}$ , 48  
Stoner-Wolfarth-Modell, 51  
stromgepulste Abscheidung, 13  
Switchingfelddistribution, 63, 83  
SWM Abweichungen, 65  
  
TEM, 40  
Templatverfahren, 5  
Teppich aus Nanostäben, 34  
Transmissionselektronenmikroskop, 40  
Transmissionsmessung, optisch, 81  
  
Vibrating Sample Magnetometer, 43  
VSM, 43  
  
Wechselwirkung, (dipolar, Einfluss), 68  
Wechselwirkung, dipolar, 78