



Westfälische
Wilhelms-Universität
Münster

Nina Winkler

**Microstructure, Phase transformation and Magnetic Properties of
Metallic Nanowire Arrays**

– 2015 –

Experimentelle Physik

Dissertationsthema

Microstructure, Phase transformation and Magnetic Properties
of Metallic Nanowire Arrays

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Physik

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Nina Winkler

aus Coesfeld

– 2015 –

Dekan:	Prof. Dr. C. Weinheimer
Erster Gutachter:	Prof. Dr. G. Wilde
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. N. Stolwijk
Tag der mündlichen Prüfung:	
Tag der Promotion:	

Abstract

Nanowire arrays of the transition metals Fe, Ni, Co and the amorphous alloy FeNiP are analyzed regarding synthesis, microstructure and magnetic properties. The nanowire arrays are prepared by electrodeposition into porous alumina templates. These templates consist of hexagonally arranged cylindrical pores of nanometer dimension which are perpendicularly aligned to an aluminum substrate. The pore diameter, the interpore-distance and the pore length depend on the anodization conditions of aluminum.

The magnetic properties of nanowire arrays are interesting, because critical length of magnetism change at the nanoscale. For example the critical diameter for the magnetic transition metals to become a magnetic one domain particle is found at the nanoscale. These critical lengths are affected by the magnetic shape anisotropy which can be tailored by the aspect ratio of the nanowires. Thus, the AAO templates have also been investigated regarding smaller pore diameters. Magnetic properties for the nanowire arrays are measured using vibrating sample magnetometry (VSM). The measured coercivities are compared to theoretical models which are extended by calculations of the dipole interaction of the nanowires in the array.

The transition from nanowires to nanotubes reveals the possibility of core-shell nanostructures. The interaction of core and shell with different magnetic properties can lead to interesting effects. Therefore, atomic layer deposition (ALD) in AAO templates has been investigated with two different FeO precursors for the synthesis of FeO nanotubes.

Furthermore, the nanometer-confinement of materials allows investigation of its influence on nucleation and growth of phases. Different critical nuclei sizes can become stable compared to the bulk phase and favor another phase to nucleate and grow. Phase transformations are governed by interfaces and diffusion which can be raised or restricted by adjusting the confinement. Amorphous FeNiP has been analyzed regarding the influence of confinement on crystallization and phase transformations during annealing. Thus, new insight has been obtained in nucleation and growth during devitrification and phase separation of an amorphous material in nano-confinement compared to a bulk reference. Furthermore, the acquired findings have been transferred into a new model for crystallization and phase transformation in nano-confinement of amorphous FeNiP.

Zusammenfassung

Nanodrahtanordnungen der Übergangsmetalle Fe, Ni, Co und der amorphen Legierung FeNiP wurden untersucht bezüglich ihrer Synthese, Mikrostruktur und magnetischen Eigenschaften. Die Nanodrahtanordnungen wurden in porösen Aluminiumoxidmembranen mittels Elektrodeposition hergestellt. Diese Membranen bestehen aus hexagonal angeordneten zylindrischen Poren in Nanometer Dimension, die senkrecht zu einem Aluminiumsubstrat angeordnet sind.

Die magnetischen Eigenschaften von Nanodrahtanordnungen sind interessant, weil kritische Längen des Magnetismus sich auf der Nanometer-Skala ändern. Zum Beispiel liegt der kritische Durchmesser für magnetische Übergangsmetalle um ein magnetischer ein-Domänen Partikel zu werden im Nanometer-Bereich. Die kritischen Längen werden durch die magnetische Formanisotropie beeinflusst, die wiederum mit Hilfe des Aspektverhältnisses der Nanodrähte angepasst werden kann. Daher wurden die porösen Aluminiumoxidmembranen auch hingehend kleinerer Porendurchmesser untersucht. Die magnetischen Eigenschaften der Nanodrahtanordnungen wurden mittels Vibrations-Proben Magnetometry (VSM) gemessen. Die gemessenen Koerzitivfeldstärken wurden mit theoretischen Modellen verglichen und erweitert durch Berechnungen der Dipol Wechselwirkungen der Nanodrähte in ihrer hexagonalen Anordnung.

Der Übergang von Nanodrähten zu Nanoröhren ermöglicht die Synthese von Kern-Schalen Nanostrukturen. Die Wechselwirkungen von Kernmaterial und Schalenmaterial mit jeweils unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften kann zu interessanten magnetischen Eigenschaften führen. Dazu wurde Atomlagendeposition in porösen Aluminiumoxidmembranen untersucht mit zwei unterschiedlichen FeO Ausgangsstoffen für die Synthese von FeO Nanoröhren.

Desweiteren erlauben die Nanometer-Dimensionsbeschränkungen von Materialien Untersuchungen ihres Einflusses bezüglich Nukleation und Wachstum von Phasen. Unterschiedliche kritische Keimgröße können stabil werden im Vergleich zur Festkörperphase und Nukleation und Wachstum einer anderen Phasen ermöglichen. Phasentransformationen werden bestimmt durch Grenzflächen und Diffusion, welche durch Erhöhen oder Begrenzen in einem Confinement angepasst werden können. Die amorphe Legierung FeNiP wurde untersucht bezüglich des Einflusses der Dimensionsbeschränkung auf Kristallisation

und Phasentransformationen durch Glühen. Dadurch konnten neue Einsichten in Nukleation und Wachstum während Entglasung und Phasenseparation in einem amorphen Material in Nanometer-Dimensionsbeschränkungen im Vergleich zu einer Festkörperreferenz gewonnen werden. Außerdem wurden die erworbenen Erkenntnisse in ein Modell für Kristallisation und Phasentransformation in Nanometer-Begrenzungen von amorphen FeNiP umgesetzt.

Contents

Abstract	i
Zusammenfassung	iii
Nomenclature	vii
1 Introduction	1
2 Fundamentals	5
2.1 Electrochemistry	5
2.1.1 Anodic Oxidation	5
2.1.2 Electrodeposition	12
2.2 Amorphous Metallic Alloys	15
2.2.1 Structure	15
2.2.2 Metallic Glass	16
2.2.3 Properties	17
2.3 Microstructure Evolution in Nanoscale Confinement	18
2.3.1 Nucleation and Growth	18
2.3.2 Phase Transformation	19
2.3.3 Void Formation	22
2.4 Magnetism	25
2.4.1 Micromagnetism	28
2.4.2 Magnetic Anisotropy	30
2.4.3 Magnetization Reversal	33
2.4.4 Magnetostatic Interaction	39
2.4.5 Soft and Hard Magnetic Materials	40
2.4.6 Units	44
2.5 Basics of Fe, Co, Ni, FeO and FeNiP	45
2.5.1 Fe, Co, Ni	45
2.5.2 FeO	46
2.5.3 FeNiP	47

3	Experimental Methods	51
3.1	Atomic Layer Deposition	51
3.2	Physical Vapor Deposition	53
3.3	Scanning Electron Microscopy	54
3.4	Transmission Electron Microscopy	54
3.5	Atomic Force Microscopy	57
3.6	Physical Property Measurement System	58
3.6.1	Vibrating Sample Magnetometer	59
3.7	Differential Scanning Calorimetry	60
3.8	X-ray diffraction	61
4	Results and Discussions	63
4.1	Preparation of AAO templates	63
4.1.1	AAO barrier layer perforation	66
4.2	Preparation of thin films, nanowires and nanotubes	70
4.2.1	Nanotubes	70
4.2.2	Nanowires	72
4.2.3	Thin films	77
4.3	Results of Sulfuric AAO Templates	79
4.3.1	Microstructure	79
4.3.2	Discussion	83
4.3.3	Summary	83
4.4	Results of Iron, Cobalt and Nickel Nanowires	84
4.4.1	Microstructure	84
4.4.2	Magnetic Properties	91
4.4.3	Discussion	97
4.4.4	Summary	104
4.5	Results of FeO Nanotubes	105
4.5.1	Microstructure	105
4.5.2	Magnetic Properties	108
4.5.3	Discussion	109
4.5.4	Summary	109
4.6	Results of FeNiP Films	110
4.6.1	Microstructure of the as-prepared FeNiP Film	110
4.6.2	Annealed FeNiP Films	114
4.6.3	Magnetic Properties	121
4.6.4	Discussion	123
4.6.5	Summary	124

4.7	Results of FeNiP Nanowires	125
4.7.1	Microstructure of as-prepared Nanowires	125
4.7.2	TEM in-situ annealed Nanowires	127
4.7.3	Ex-situ annealed Nanowires	133
4.7.4	Magnetic Properties	138
4.7.5	Discussion	144
4.7.6	Summary	151
5	Summary and Outlook	153
	List of Figures	155
	List of Tables	159
	Bibliography	161