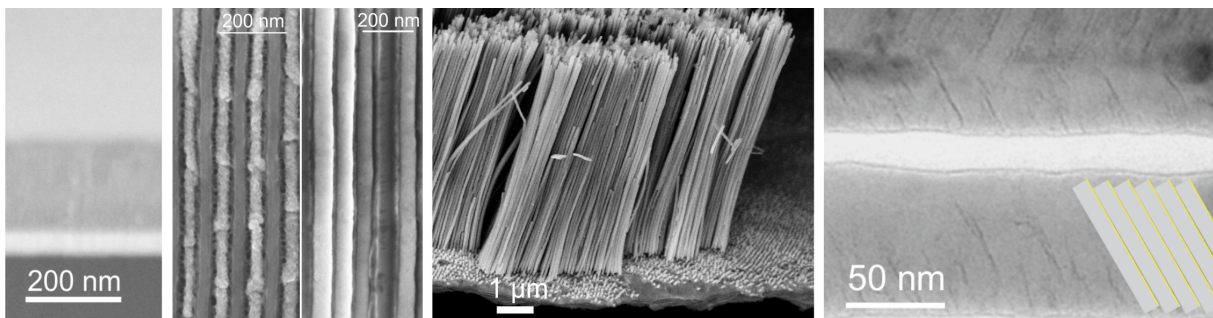


Dissertation

# Elektrochemische Fe-Ga-Legierungsabscheidung zur Herstellung von Nanostrukturen

Diana Pohl





# Elektrochemische Fe-Ga-Legierungsabscheidung zur Herstellung von Nanostrukturen

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktoringenieur  
(Dr.-Ing.)

vorgelegt

der Fakultät Maschinenwesen  
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Ing. Diana Pohl, geb. Iselt  
geb. am 06.01.1985 in Saalfeld/Saale

Matrikelnummer: 3058013  
Verantwortlicher Hochschullehrer: Prof. Dr. Ludwig Schultz (TU Dresden)  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Kornelius Nielsch (TU Dresden)  
Eingereicht am: 09.06.2015  
Verteidigt am: 19.08.2015

# Inhaltsverzeichnis

Abstract	ix
Kurzfassung	xi
Einleitung	xiii
1 Das Legierungssystem Fe-Ga	1
1.1 Das Phasendiagramm . . . . .	1
1.1.1 Das Gleichgewichtsphasendiagramm . . . . .	1
1.1.2 Das metastabile Phasendiagramm . . . . .	2
1.2 Galfenol . . . . .	3
1.2.1 Struktur . . . . .	3
1.2.2 Magnetische Eigenschaften . . . . .	4
1.2.3 Anwendung . . . . .	7
2 Elektrochemische Abscheidung von Legierungen	9
2.1 Der Prozess der Metallabscheidung . . . . .	9
2.2 Legierungsabscheidung . . . . .	11
2.3 Komplexierung von Metallionen in wässrigen Elektrolyten . . . . .	11
2.4 Templatbasierte Herstellung von Nanodrahtarrays . . . . .	13
2.5 Elektrochemische Herstellung von Eisen-Gallium-Legierungen . . . . .	14
2.5.1 Eisen-Abscheidung . . . . .	14
2.5.2 Gallium-Abscheidung . . . . .	15
2.5.3 Koabscheidung . . . . .	16
3 Probenpräparation und Charakterisierung	21
3.1 Der Aufbau der elektrochemischen Zelle . . . . .	21
3.2 Substrate . . . . .	22
3.3 Verwendete Elektrolyte und deren Herstellung . . . . .	24
3.4 Elektrochemische Abscheide- und Untersuchungsmethoden . . . . .	25
3.4.1 Stromdichte-Potentialkurven . . . . .	25
3.4.2 Abscheidemethoden . . . . .	26
3.4.3 Quarzmikrowaagemessung: in situ Analyse der Abscheidemechanis- men . . . . .	27

3.5	Charakterisierungsmethoden . . . . .	30
3.5.1	Morphologie und Zusammensetzung . . . . .	30
	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	30
	Querschnittspräparation . . . . .	30
	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	31
	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie . . . . .	32
3.5.2	Gefüge und Struktur . . . . .	32
	Röntgendiffraktometrie . . . . .	32
	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	33
3.5.3	Magnetische Charakterisierung . . . . .	33
4	Abscheidung aus einfachem wässrigen Elektrolyten . . . . .	35
4.1	In-situ Charakterisierung der Abscheidemechanismen . . . . .	35
4.1.1	Abscheidung von elementarem Eisen . . . . .	35
4.1.2	Abscheidung von elementarem Gallium . . . . .	38
4.1.3	Fe-Ga-Koabscheidung . . . . .	41
4.2	Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten . . . . .	46
4.2.1	Herstellung dünner Schichten . . . . .	46
	Potentialbereich für eine Legierungsbildung $Fe_{80}Ga_{20}$ . . . . .	46
	Sauerstoffarme Schichten durch gepulste Abscheidung . . . . .	48
4.2.2	Charakterisierung dünner Schichten . . . . .	49
	Zusammensetzung und Sauerstoffgehalt . . . . .	49
	Untersuchungen der lokalen Mikrostruktur . . . . .	51
4.3	Abscheidung in Template . . . . .	54
4.3.1	Eisendrähte . . . . .	54
4.3.2	Fe-Ga-Drähte . . . . .	55
5	Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyten . . . . .	59
5.1	Anpassung des Metallionenverhältnisses . . . . .	59
5.2	In situ-Untersuchung der Abscheidemechanismen . . . . .	61
5.2.1	Abscheidung von elementarem Eisen . . . . .	61
5.2.2	Abscheidung von elementarem Gallium . . . . .	63
5.2.3	Fe-Ga-Koabscheidung . . . . .	66
5.3	Elektrolytstabilität . . . . .	70
5.3.1	Alterungsversuch . . . . .	70
5.3.2	Beurteilung der Langzeitstabilität während der Abscheidung . . . . .	72
5.3.3	Langzeitalterung . . . . .	74
5.3.4	Zusammenfassung . . . . .	75

5.4	Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten . . . . .	76
5.4.1	Potentiostatische Abscheidung . . . . .	76
5.4.2	Alternierende potentiostatische Abscheidung . . . . .	77
5.4.3	Strukturanalyse . . . . .	79
5.4.4	Querschnittsuntersuchung . . . . .	80
5.4.5	Elementanalyse . . . . .	80
5.4.6	Magnetische Charakterisierung . . . . .	82
5.5	Abscheidung in Template . . . . .	84
5.5.1	Verringerung des Porendurchmessers . . . . .	84
5.5.2	Abscheidung in AAO . . . . .	84
6	Untersuchung der lokalen Mikrostruktur von Nanodrähten	87
6.1	Gefüge . . . . .	87
6.2	Lokale Zusammensetzung . . . . .	88
6.3	Strukturanalyse . . . . .	89
6.4	Analyse von Spannungszuständen . . . . .	92
7	Diskussion	97
7.1	Abscheidung aus einfachem Elektrolyten . . . . .	97
7.2	Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyten . . . . .	98
7.3	Diskussion der Untersuchung zur lokalen Mikrostruktur von Nanodrähten	100
8	Zusammenfassung und Ausblick	103





# Tabellenverzeichnis

3.1	Einwaagen der verwendeten Elektrolyten. . . . .	24
3.2	Parameter des Messaufbaus für Quarzmikrowaage-Messungen im Vergleich von zwei Messanlagen. . . . .	29
6.1	Elementanalyse mit EELS in einem Fe-Ga Nanodraht. . . . .	94



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Phasendiagramme für das System Eisen-Gallium. . . . .	2
1.2	Gitterparameter von Fe-Ga. . . . .	3
1.3	Gitterstrukturen von $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ mit $x = 0$ bis 35 at.%. . . . .	4
1.4	Ursache der Magnetostriktion: Spin-Bahn-Kopplung. . . . .	5
1.5	Sättigungsmagnetostruktionskonstanten. . . . .	6
2.1	Dissoziierte Form des Citratkomplexes. . . . .	12
2.2	Pourbaix-Diagramme für Fe und Ga in wässrigen Lösungen. . . . .	16
3.1	Aufbau der verwendeten Elektrolysezelle mit Dreielektrodenanordnung. . .	21
3.2	Herstellung von doppelt anodisierten Aluminiumoxid-Templaten (AAO). . .	23
3.3	Oberflächen- und Querschnittansicht einer ungefüllten AAO-Membran. . .	24
3.4	Schematische Stromdichte-Potential-Kurve . . . . .	26
3.5	Schematische Darstellung von zwei verwendeten Abscheidemodi. . . . .	27
4.1	EQCM-Messung im Fe-Elektrolyt. . . . .	36
4.2	EQCM-Messung im Ga-Elektrolyt. . . . .	39
4.3	EQCM-Messung im Fe-Ga-Elektrolyt. . . . .	41
4.4	EQCM-Messungen mit unterschiedlichen Umkehrpotentialen. . . . .	43
4.5	Stromdichte-Potentialkurve und Potentialreihe in einfachem wässrigen Elektrolyten. . . . .	47
4.6	EQCM-Messung bei gepulster Abscheidung. . . . .	48
4.7	XPS-Tiefenprofil einer Fe-Ga-Schicht und ausgewählte XPS-Spektren für Eisen und Gallium. . . . .	50
4.8	HRTEM einer Fe-Ga-Schicht . . . . .	52
4.9	Eisendrähte aus einfachem wässrigen Elektrolyten. . . . .	55
4.10	REM-Aufnahmen von Fe-Ga-Drähten aus einfachem wässrigen Elektrolyten. . . . .	56
4.11	Fe-Ga-Drähte in AAO aus einfachem wässrigen Elektrolyten. . . . .	57
5.1	Annäherung der Metallionenkonzentration im komplexierten Elektrolyten. . . . .	60
5.2	EQCM-Messung im Fe-Cit-Elektrolyten. . . . .	62
5.3	EQCM-Messung im komplexierten Ga-Elektrolyten. . . . .	65
5.4	EQCM-Messung im komplexierten Fe-Ga-Elektrolyten. . . . .	67
5.5	EQCM-Messungen mit unterschiedlichen Umkehrpotentialen. . . . .	69

5.6	Alterungsversuch im komplexierten Elektrolyten. . . . .	71
5.7	REM-Oberflächenaufnahmen und Querschnittsbilder der Schichtdickenreihe.	72
5.8	Auswertung der Schichtdickenreihe zur Beurteilung der Prozessstabilität im komplexierten Elektrolyten. . . . .	73
5.9	CVs zur Langzeitstabilität des modifizierten Elektrolyten. . . . .	74
5.10	Stromdichte-Potentialkurve und Potentialreihe im komplexierten Elektrolyten.	76
5.11	REM-Oberflächenaufnahmen einer potentiostatisch abgeschiedenen Fe-Ga- Schicht. . . . .	77
5.12	EQCM-Messung bei gepulster Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyten.	78
5.13	$(\theta - 2\theta)$ -Messung einer Fe <sub>81</sub> Ga <sub>19</sub> -Schicht aus komplexiertem Elektrolyten.	79
5.14	Schichtquerschnitt einer Fe <sub>81</sub> Ga <sub>19</sub> -Schicht, hergestellt aus komplexiertem Elektrolyten. . . . .	80
5.15	XPS-Tiefenprofil von Fe-Ga-Schichten aus komplexiertem Elektrolyten. . .	81
5.16	Hysteresekurve einer Fe-Ga-Schicht. . . . .	83
5.17	Potentiostatisch abgeschiedene Fe-Ga-Drähte in AAO aus komplexiertem Elektrolyten. . . . .	85
5.18	Gepulst abgeschiedene Fe-Ga-Drähte in AAO aus komplexiertem Elektro- lyten. . . . .	86
6.1	TEM Hellfeld-Aufnahmen des Gefüges im Vergleich zweier Proben. . . . .	88
6.2	SAD-Beugungsbilderserie entlang der Drahtachse. . . . .	90
6.3	Vergleich gemessener und berechneter SAD- und ND-Beugungsbilder . .	91
6.4	TEM-Hellfeldaufnahmen unterschiedlich präparierter TEM-Lamellen. . . .	93
6.5	HRTEM-BF und HAADF-Abbildung zur Identifikation von Liniendefekten.	94
6.6	Energieverlustspektroskopische Analyse der Sauerstoff-K-Kante. . . . .	95

# Abstract

Due to their high magnetostriction and excellent mechanical properties, Fe-Ga alloys are of increasingly high interest for sensor and actuator applications. Low dimensional structures with complex geometries as required for further miniaturization are accessible by electrochemical deposition.

Thin films of  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$  are electrochemically accessible from a simple aqueous electrolyte. An induced co-deposition of Fe and Ga takes place while simultaneously huge amounts of oxidic species are formed and incorporated in the deposit. Introducing a second, more positive potential step allows re-dissolving the oxidic species while leaving a pure alloy film. The resulting  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$  alloy layer is homogeneous, dense and shows negligible oxygen content at the interface to the substrate.

In order to reduce the dimensionality nanowires were deposited within nanoporous templates. It has been shown that, for sub-micrometer pore diameters, the simple electrolyte allows to completely fill the pores and to produce metallic nanowires. At pore diameters below 100 nm the restricted transport properties in the narrow pore geometry limit the growth of continuous nanowires. The strong hydrogen evolution produces large amounts of hydroxides that cannot be completely re-dissolved and removed from the high aspect ratio nanopores therefore leading to discontinuous nanowires. By modifying the electrolyte the hydroxide formation and incorporation can be almost completely prevented. The resulting alloy nanowires reach a length of several micrometers even at pore diameters below 100 nm. They are continuous, dense and do not show a composition gradient along the wire axis. Detailed TEM investigations reveal only minor differences between wires prepared by pulse plating or potentiostatic deposition. Surprisingly, potentiostatic deposition yields even better nanowire microstructure and less pronounced stress patterns.



## Kurzfassung

Eisen-Gallium-Legierungen sind aufgrund ihrer hohen Magnetostriktion und ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften sehr interessant für Anwendungen sowohl in Form von Sensoren als auch Aktoren. Die fortschreitende Miniaturisierung erfordert die Herstellung von Bauteilen in eindimensionaler Struktur und komplexen Geometrien. Beide Herausforderungen sind mit templatbasierter elektrochemischer Abscheidung zugänglich. Es konnte gezeigt werden, dass dünne Fe-Ga-Schichten schon aus einfachen wässrigen Elektrolyten abgeschieden werden können. Gallium kann nur in Anwesenheit von Fe induziert reduziert werden. Gleichzeitig konnte nachgewiesen werden, dass durch die Hydrolyseneigung der Ga-Ionen immer Hydroxide gebildet und in das Deposit eingebunden werden. Durch die Einführung einer alternierenden potentiostatischen Abscheidung mit einem Reduktions- und einem Relaxationsschritt können dennoch dichte und homogene Fe<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>-Schichten mit wenigen Defekten und einem vernachlässigbar kleinen Sauerstoffgehalt hergestellt werden.

Die Übertragung der so gefundenen Abscheideparameter zur templatbasierten Nanodrahtherstellung ist nur bis zu einem Porendurchmesser von 100 nm möglich. Wird der Durchmesser der Porenkanäle weiter verringert, führt aufgrund eingeschränkter Diffusionsvorgänge die Abscheidung zu segmentierten und sauerstoffreichen Depositen. Die Modifizierung des Elektrolyten durch Komplexierung der Metallionen verhindert die Bildung und Einbindung der Hydroxide. Damit können auch für Porendurchmesser kleiner 100 nm Drähte in AAO-Template abgeschieden werden. Diese sind dicht, defektfrei und weisen keinen Zusammensetzungsgradienten entlang der Wachstumsrichtung auf. Detaillierte TEM-Untersuchungen konnten zeigen, dass die Herstellung durch ein einfacheres potentiostatisches Abscheideregime zu weniger verspannten und dennoch homogenen und defektfreien Drähten führt. Für die Herstellung von magnetisch aktiven Drähten sollte daher die potentiostatische der gepulsten Abscheidung vorgezogen werden.





# Einleitung

Eine der Herausforderungen der Forschung und Entwicklung von heute ist die Übertragung bekannter Effekte und Phänomene in immer kleinere Dimensionen. Durch die geforderte Miniaturisierung beeinflussen oder verändern z.B. Grenzflächeneffekte und das gesteigerte Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis in zunehmendem Maße die Eigenschaften der Bauteile.

In den letzten Jahrzehnten gewann der Effekt der Magnetostriktion bei Raumtemperatur immer mehr an Bedeutung. Materialien mit hoher Magnetostriktion eignen sich durch ihre Kopplung von magnetischen und elastischen Eigenschaften für die Anwendung als Aktoren und Sensoren [1]. Seltenerdverbindungen wie Terfenol-D ( $(\text{Tb}_{100-x}\text{Dy}_x)\text{Fe}_2$ ) sind von hohem werkstoffwissenschaftlichen Interesse und werden beispielsweise in Ventilen und Positionierungssystemen sowie Bewegungs-, Druck, Verdrill- und Resonanzsensoren genutzt [2, 3]. Die hohen Anschaffungskosten und die geringe mechanische Stabilität von Terfenol-D geben Anreiz, nach alternativen Materialien zu suchen. Als Alternative weist  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  ( $x = 20 \pm 5 \text{ at.}\%$ ) mit maximal 400 ppm eine geringere Magnetostruktionskonstante als Terfenol-D auf [4, 5], ermöglicht aber mit seiner hohen Curietemperatur, guten mechanischen Eigenschaften (Duktilität) und einem geringen Anisotropiefeld die Anwendung bei Raumtemperatur sowie in mikro- und nanodimensionierten Bauteilen [6–10]. Anwendungsgebiete sind unter anderem akustische Sensoren und Generatoren, Linearmotoren, Dämpfer, Drehmomentsensoren, Positionierungsgeräte, Lautsprecher und Mikrophone [1, 11–13].

Durch die Elektrochemie ist ein Zugang zu nanostrukturierten Bauteilen zum Beispiel in Form von Nanodrähten möglich. Die elektrochemische Abscheidung ist ein Beschichtungsverfahren, bei dem durch Stromfluss Material aus einem (wässrigen) Elektrolyten bei Raumtemperatur und unter Umgebungsdruck reduziert wird. Damit ist diese Technik kostengünstiger und einfacher zu handhaben als zum Beispiel Vakuumdepositionsverfahren. Es können Überzüge, aber auch komplexe Geometrien mit hohem Aspektverhältnis erzeugt werden. Im Vergleich zur chemischen Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD), chemischen Polymerisation, stromlosen Abscheidung oder zu Sol-Gel-Verfahren ist die Elektrokristallisation höchst selektiv. Damit ergeben sich vielseitige Anwendungsbereiche insbesondere in der Nanotechnologie.

Die elektrochemische Abscheidung eignet sich sowohl zur Einzelelementabscheidung als auch zur Herstellung von Legierungen mit guter stöchiometrischer Kontrolle. Für jedes

## Einleitung

Elektrolytssystem und Substrat muss eine Vielzahl von Abscheideparametern bestimmt und angepasst werden. Die Parameter beeinflussen sich oftmals gegenseitig und korrelieren mit den Depositeigenschaften.

Durch eine templatbasierte Abscheidung können komplexe Geometrien erzeugt werden. Unter Verwendung von doppelt anodisierten Aluminiumoxid-Templaten (AAO) wird es möglich, Nanodrähte mit einem Durchmesser von  $\leq 100$  nm und hohem Aspektverhältnis herzustellen.

Seit einer Dekade werden Arbeiten zur Herstellung von  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ -Nanodrähten mittels templatbasierter elektrochemischer Abscheidung veröffentlicht. Die Gruppen um Lupu (Rumänien) und McGary (USA) konnten Fe-Ga/Fe-Ni-Multilagen-Nanodrähte und Fe-Ga Nanodrähte präparieren [12, 14]. Der ursprünglich einfache wässrige Elektrolyt wurde modifiziert, um die Eigenschaften der Deposite zu verbessern. Eine vollständige beziehungsweise teilweise Komplexierung der im Elektrolyten enthaltenen Metallionen wurde als zielführend bewertet [14, 15]. Der erste Schwerpunkt dieser Arbeit liegt deshalb auf dem fundamentalen Verständnis der Abscheideprozesse ohne und mit Komplexierung der Metallionen.

Da Eigenschaften wie Gefüge, Struktur, Sauerstoffgehalt und Zusammensetzungsgradienten Einfluss auf magnetische Eigenschaften haben, behandelt der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit den Zusammenhang zwischen dem elektrochemischen Herstellungsverfahren und der detaillierten Charakterisierung der Drahteigenschaften.

Ziel dieser Arbeit ist es, die elektrochemische Kodeposition von Eisen und Gallium so zu optimieren, dass eine Herstellung von homogenen und defektfreien  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ -Depositen ermöglicht wird. Dabei sollen die Ergebnisse von Dünnschichtabscheidungen auf die Abscheidung in Template übertragen werden.

Der erste Teil der Arbeit betrachtet die physikalischen Eigenschaften des Legierungssystems Fe-Ga. Der Fokus liegt dabei auf der Betrachtung der Kristallstruktur und der für das System charakteristischen und wichtigen Eigenschaft der Magnetostriktion. Im Anschluss folgen theoretische Betrachtungen über die elektrochemische Abscheidung von Metallen und Legierungen aus einfachem und komplexiertem Elektrolyten. In Teil drei werden der experimentelle Aufbau und die verwendeten Abscheidemethoden zur Probenpräparation vorgestellt. Die angewendeten Charakterisierungsmethoden von resultierenden Schichten und Drähten werden erläutert.

Teil vier beinhaltet die Ergebnisse von Quarzmikrowaagen-Analysen eines einfachen wässrigen Elektrolyten. Der dabei verwendete Elektrolyt wurde eigenen Vorarbeiten [16] entnommen und nur leicht angepasst. Die Charakterisierung des elektrochemischen Abscheideverhaltens mit diesem Elektrolyten ist Hauptbestandteil der Arbeit. Anhand dieser Erkenntnisse werden  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ -Schichten und -Drähte hergestellt und anschließend charak-

terisiert. Es wird gezeigt, dass die Übertragung der Abscheideparameter der Schichtabscheidung in nanoporöse Membranen zu einem instabilen Abscheideverhalten und zu nicht reproduzierbaren Depositen führt. Für die Herstellung von reproduzierbaren Nanodrähten mit großem Aspektverhältnis ist ein stabiles Elektrolytsystem nötig. Die Entwicklung eines komplexierten Elektrolyten wird im zweiten Ergebnisteil vorgestellt. Das Abscheideverhalten wird anschließend detailliert analysiert und mit dem unkomplexierten Elektrolyten verglichen. Die Erkenntnisse werden genutzt, um dichte und homogene  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ -Schichten und -Nanodrähte herzustellen.

Die Untersuchung des lokalen Gefüges, der Zusammensetzung entlang der Wachstumsrichtung sowie der beobachteten Spannungszustände in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens soll die Charakterisierung abschließen. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse der Elektrolytmodifizierung bewertet und eine mögliche (magnetische) Anwendung der deponierten Nanodrähte diskutiert.



# 1 Das Legierungssystem Fe-Ga

In diesem Kapitel wird das Legierungssystem Fe-Ga hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften charakterisiert und in den Stand der Forschung eingeordnet. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Kristallstruktur und auf die Magnetostriktion gelegt.

## 1.1 Das Phasendiagramm

Für das System Eisen-Gallium (im Weiteren Fe-Ga) wurden die kristallographischen Eigenschaften bereits untersucht. Es liegen sowohl das Gleichgewichtsphasendiagramm als auch das metastabile Phasendiagramm in Literaturquellen vor. Ausschnitte beider sind in Abbildung 1.1 gezeigt.

### 1.1.1 Das Gleichgewichtsphasendiagramm

Der Aufbau des Fe-Ga-Phasendiagramms wurde oft untersucht und diskutiert. Die erste zusammenfassende Veröffentlichung mit allen bis dahin gewonnenen Erkenntnissen erfolgte 1990 von Okamoto [17]. 2002 bestätigte die Gruppe um Ikeda mit minimalen Korrekturen die dargelegten Ergebnisse [18]. In Abbildung 1.1a ist der eisenreiche Bereich des Phasendiagramms mit einem Galliumgehalt zwischen 0 und 40 at.% gezeigt. Ausgehend von elementarem ferritischem Eisen ( $\alpha$ -Fe) führt das Zulegieren von Ga zur Bildung eines ungeordneten Mischkristalls. Hier besetzen Galliumatome statistisch Positionen der kubisch raumzentrierten (bcc) Elementarzelle. Der so gebildete Mischkristall, auch als A2-Phase bezeichnet, ist bei Raumtemperatur (RT) bis zu einem Ga-Gehalt von 11 at.% stabil. Bei weiterem Zulegieren von Ga ergibt sich ein Kristallgemisch aus dem  $\alpha$ -Mischkristall und der im Konzentrationsbereich von 26,5 bis 28,5 at.% vorliegenden intermetallischen Phase  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>Ga (L1<sub>2</sub>-Ordnung). Mit weiter steigendem Galliumgehalt treten darüber hinaus die intermetallischen Phasen Fe<sub>6</sub>Ga<sub>5</sub> ( $x = 44,5$  bis  $45,5$  at.%), Fe<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub> ( $x = 56,5$  bis  $58$  at.%) und FeGa<sub>3</sub> ( $x = 75$  at.%) auf [17, 20]. In den dazwischen liegenden Konzentrationsbereichen befinden sich Zweiphasenbereiche der beiden benachbarten geordneten Phasen. Die Gleichgewichtslöslichkeit von Gallium in  $\alpha$ -Fe beträgt 11 at.% bei Raumtemperatur und 36 at.% ab 1037 °C [17]. Der für die Anwendung als magnetostriktives Material interessante Galliumkonzentrationsbereich liegt bei  $20 \pm 5$  at.%. Bis 20 at.% ist Gallium bei RT metastabil in  $\alpha$ -Fe gelöst und statistisch auf den bcc Gitterplätzen verteilt [18]. Oberhalb von RT existieren weitere Ordnungsphasen wie die B2-, DO<sub>3</sub>-, DO<sub>19</sub>-Phase.

# 1 Das Legierungssystem Fe-Ga

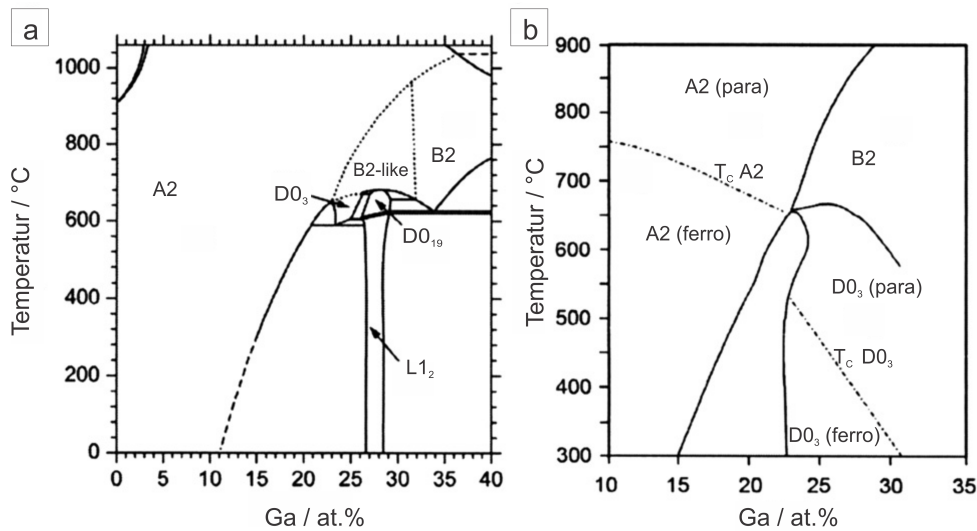


Abb. 1.1: Gleichgewichts-Phasendiagramm (a) und metastabile Phasendiagramm (b) für das System Eisen-Gallium im Bereich von 0 bis 40 bzw. 35 at.% Ga [18]. (b) ist hier ergänzt um die magnetischen Phasenphasenübergänge bzw. Curietemperaturen [18][19].

## 1.1.2 Das metastabile Phasendiagramm

Das metastabile Phasendiagramm beschreibt die entstehenden Phasen, falls durch eine ausreichend schnelle Abkühlung aus der Schmelze eine Entmischung in zwei Gleichgewichtsphasen unterdrückt wird. Das metastabile Phasendiagramm für Fe-Ga ist im Konzentrationsbereich von 10 bis 35 at.% Gallium in Abbildung 1.1b skizziert und zeigt, dass hier sowohl die DO<sub>3</sub>-Phase als auch die A2-Phase (für  $x \geq 11$  at.%) bei RT metastabil erzeugt werden können.

Kristallographische Untersuchungen an massiven Einkristallen im Zusammensetzungsbereich der magnetostriktiven Phase haben ergeben, dass bei langsamer Abkühlung aus der Schmelze bis zu einem Galliumgehalt von 18 at.% die ungeordnete A2-Phase eingestellt werden kann [21]. Zhang u.a. [22] führen an Fe<sub>81</sub>Ga<sub>19</sub>-Einkristallen Untersuchungen mit unterschiedlichen Kühlraten durch, um den Einfluss auf die resultierende Ordnungseinstellung zu analysieren. Dabei kann nur beim Abschrecken ausgehend von 800 °C die ungeordnete A2-Phase bei RT stabilisiert werden. Bei Kühlraten von 1,29 °C/min ergibt sich ein Kristallgemisch von A2 und DO<sub>3</sub>, wohingegen bei Kühlraten zwischen 0,43 und 0,26 °C/min Ausscheidungen der fcc L1<sub>0</sub> Phase nachgewiesen werden können. Clark u. a. [21] sowie Mudivarthi u.a. [23] zeigen, dass nanokristalline Ausscheidungen geordneter Phasen die Magnetostriktion drastisch herabsetzen. Durch Abschrecken der Legierung bei der Herstellung kann die Ausbildung der DO<sub>3</sub>-Phase bis zu einem Galliumgehalt von 20 at.% verzögert werden. So konnte eine maximale Magnetostruktionskonstante  $\lambda_{100}$  von 400 ppm für die Legierungszusammensetzung Fe<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> gefunden werden [21].

Die in Abbildung 1.1 ergänzten Curietemperaturen der A2- und DO<sub>3</sub>-Phasen werden bei der Betrachtung der magnetischen Eigenschaften in Abschnitt 1.2.2 diskutiert.

## 1.2 Galfenol

### 1.2.1 Struktur

Bisher dokumentierte Gitterparameter der Einheitszelle von  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  sind in Abbildung 1.2 in Abhängigkeit von der Ga-Konzentration aufgetragen [17, 19, 22, 24]. Zu ihrer Ermittlung wurden unterschiedliche Herstellungs- und Nachbehandlungsverfahren verwendet. Anhand der Daten von Okamoto und Kawamiya u.a. kann ein Zusammenhang zwischen Gitterstruktur und Galliumkonzentration gezogen werden [17, 19]. Die drei möglichen Kristallstrukturen A2 (bcc, body centered cubic, kubisch raumzentriert; ungeordnet),  $\text{DO}_3$  (bcc geordnet) und  $\text{L1}_2$  (fcc, face centered cubic, kubisch flächenzentriert, geordnet) können anhand ihrer Gitterparameter unterschieden werden. Autoren wie Zhang u.a. [22] sowie Srisukhumbowornchai und Guruswamy [24] konnten die Messwerte bestätigen. Damit wird deutlich, dass durch die Zulegierung von Galliumatomen die jeweilige Gitterstruktur aufgeweitet wird.

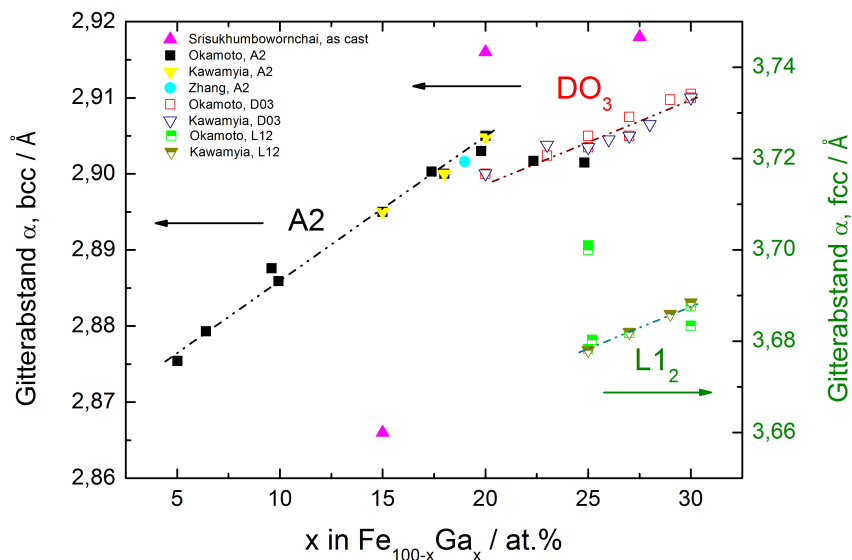


Abb. 1.2: Gitterparameter von Fe-Ga im Bereich von 0 bis 30 at.% Ga abhängig von der Galliumkonzentration und der kristallographischen Struktur (bcc, A2 und  $\text{DO}_3$ ; fcc,  $\text{L1}_2$ ) (Werte von [17, 19, 22, 24]).

Ausgehend von den Gitterparametern von Ikeda u.a. [18] wurden die Einheitszellen der vorkommenden Strukturen mit der Kristallographie-Software CaRIne berechnet. Die Einheitszelle von  $\alpha$ -Eisen liegt in bcc vor und ist in Abbildung 1.3a dargestellt. Bei der Lösung von Galliumatomen im  $\alpha$ -Eisen im Bereich von 15 bis 27,5 at.% entsteht die ungeordnete  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ -Phase (bcc, A2) (Abb. 1.3b). Diese liegt in Form von  $\alpha$ -Eisen vor, wobei Eisena-tome statistisch durch Galliumatome substituiert sind. Im Konzentrationsbereich von 20 bis 25 at.% Ga bildet sich bei Temperaturen von 580 bis 670 °C die geordnete bcc  $\text{DO}_3$ -Phase aus, die metastabil auch bei RT auftreten kann. Die zugehörige Kristallstruktur ist

## 1 Das Legierungssystem Fe-Ga

in Abbildung 1.3d gezeigt. Hier ist in einem Verbund von zwei Einheitszellen jeweils ein raumzentriertes Eisenatom durch ein Galliumatom ersetzt. Diese Ordnung setzt sich in Überstrukturen fort.

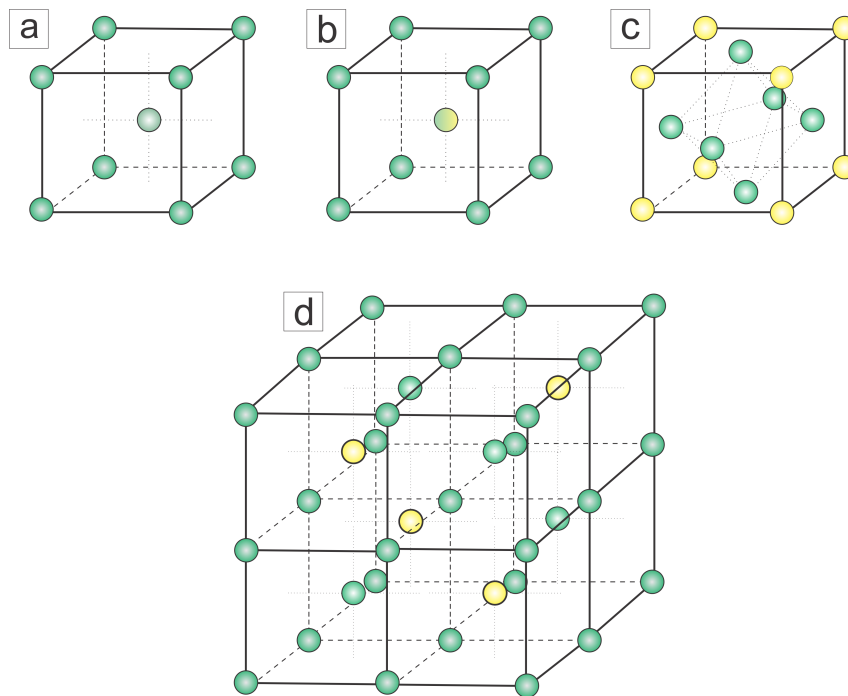


Abb. 1.3: Gitterstrukturen von  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  mit  $x = 0$  bis 35 at.%. (a)  $\alpha$ -Eisen (bcc), (b)  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  (A2, bcc ungeordnet), wobei mit 50%iger Wahrscheinlichkeit das zentrale Fe-Atom durch ein Ga-Atom ersetzt wird, (c)  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  ( $L1_2$ , fcc geordnet) sowie (d)  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ , geordnet, bcc,  $\text{DO}_3$ . Eisenatome sind in grün, Galliumatome in gelb gekennzeichnet. In (b) kann das Zentralatom abhängig von der Zusammensetzung mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit von Fe oder Ga besetzt werden.

### 1.2.2 Magnetische Eigenschaften

Die interessanteste und technisch genutzte magnetische Eigenschaft im System Fe-Ga ist die Magnetostriktion. Als Magnetostriktion wird jede Änderung der Dimension eines Körpers durch Änderung seines magnetischen Zustands definiert. Die relative Längenänderung wird dabei als Gestaltmagnetostriktion  $\lambda$  bezeichnet:

$$\lambda = \frac{\Delta L}{L} \quad (1.1)$$

Dabei ist die Gestaltmagnetostriktion eine Funktion des Winkels zwischen der Richtung der spontanen Polarisation und der Richtung des angelegten Feldes. Die relative Längenänderung, die sich bei vollständiger Ausrichtung der Domänen, ausgehend vom unmagnetisierten Zustand ergibt [25], wird als Sättigungsmagnetostriktionskonstante  $\lambda_S$  bezeichnet.

Magnetostriktion kann bei allen magnetischen Werkstoffen beobachtet werden, ist jedoch



bei ferromagnetischen Materialien am größten. Der erzielte Effekt ist in der Regel klein:  $\lambda_S$  hat typischerweise eine Größenordnung von  $10^{-5}$ .

Es wird die spontane Magnetostriktion bei Kühlung unter die Curie-Temperatur  $T_C$  und die feldinduzierte Magnetostriktion unterschieden [26]. Die Größe der magnetostriktiven Längenänderung hängt vom Grad der Lokalisierung der Elektronen ab, das heißt von der räumlichen Orbitalausdehnung und dem Grad der Bindung an ein bestimmtes Atom. Physikalischer Ursprung der Magnetostriktion ist die Kopplung zwischen den magnetischen Spinmomenten und den magnetischen Bahnmomenten (Abb. 1.4).

Elektronen haben einen Spin, der in Abbildung 1.4 als Pfeil verdeutlicht ist. Durch die Bewegung der äußeren Elektronen auf Orbitalen um den Atomkern (Bahnmoment, gekennzeichnet als Ellipse) entsteht ein zweites magnetisches Moment. Die Wechselwirkung beider Momente, auch Spin-Bahn-Kopplung genannt, resultiert in der Ausrichtung der Spins benachbarter ungepaarter Elektronen sowie deren Orbitale. Oberhalb der elementspezifischen Curietemperatur sind die Magnetisierungsrichtungen statistisch im Raum verteilt. Beim Abkühlen unter  $T_C$  werden die magnetischen Momente entlang bevorzugter kristallographischer Achsen lokal ausgerichtet. Innerhalb bestimmter kleiner Volumenbereiche, den magnetischen Domänen bzw. Weißschen Bezirken, ist diese Ausrichtung homogen und die Domänen weisen daher die spontane Magnetisierung  $M_S$  des Ferromagneten auf. Wird nun ein magnetisches Feld angelegt, werden die Domänen in Richtung des Magnetfeldes ausgerichtet, was zu einer Längenänderung, der feldinduzierten oder Jouleschen Magnetostriktion, führt.

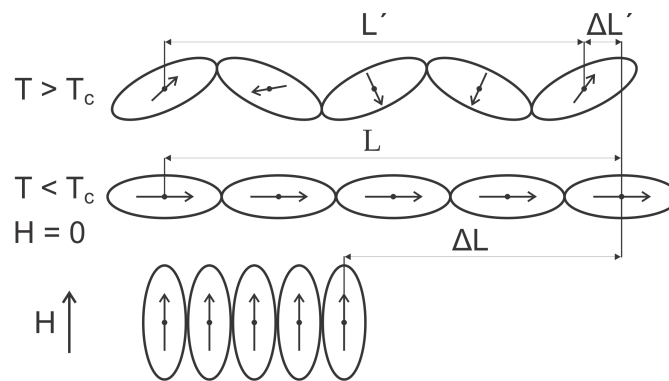


Abb. 1.4: Ursache der Magnetostriktion im atomaren Modell nach Cullity u.a. [27]: Spin-Bahn-Kopplung.  $\Delta L'$  bezeichnet hier die spontane Magnetostriktion, die durch Abkühlung unter die Curietemperatur  $T_C$  und die dadurch induzierte regelmäßige Ausrichtung der Spins hervorgerufen wird.  $\Delta L$  kennzeichnet die feldinduzierte oder Joule-Magnetostriktion, die durch die Änderung der Richtung eines externen Magnetfeldes hervorgerufen wird.

In Abbildung 1.5 sind Literaturwerte für gemessene und berechnete Magnetostriktionskonstante aufgeführt. Der oft zitierte Wert der Sättigungsmagnetostriktionskonstante von 400 ppm in massiven Einkristallen in (100) Orientierung [4, 5] stellt hier nur eines von zwei Maxima dar, die beim Zulegieren von Gallium zu Eisen erreicht werden. Betrachtet man den

# 1 Das Legierungssystem Fe-Ga

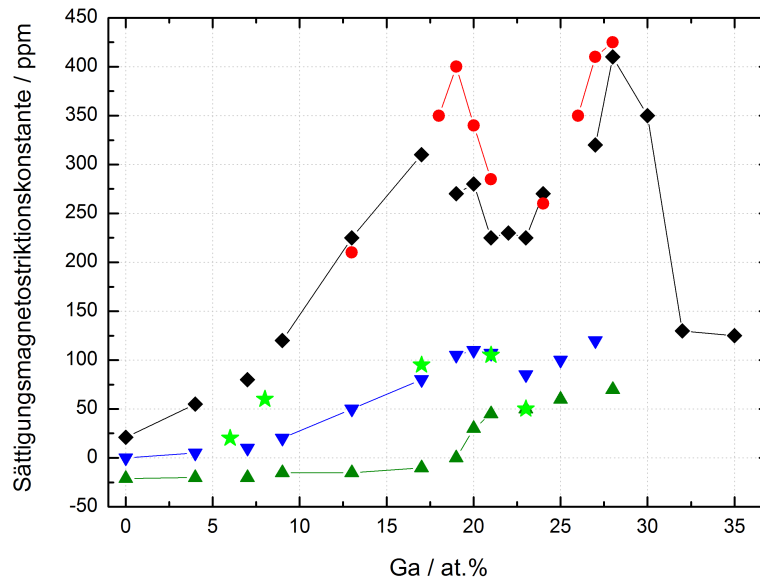


Abb. 1.5: Berechnete und gemessene Zahlenwerte für Sättigungsmagnetostruktionskonstante, abhängig von der Kühlgeschichte und der Struktur von Bulkmaterialien, aufgetragen über den Galliumgehalt. ○: (100) Einkristall, abgeschreckt [30]; ◇: (100) Einkristall, langsam gekühlt [30]; △: (111) Polykristall [30]; ▽: Polykristall (berechnet) [32]; ☆: polykristalline Schicht (gemessen) [32].

Kurvenverlauf für (100) orientierte Einkristalle (Abb. 1.5, markiert mit Kreis und Viereck), so wird bis zu einem Galliumgehalt von 19 at.% die Einheitszelle von  $\alpha$ -Fe aufgeweitet, was in einer Erhöhung der maximal erreichbaren Dehnung  $\lambda_5$  resultiert. Oberhalb von 20 at.% wird die Reduzierung von  $\lambda_5$  durch die Bildung von geordneten  $\text{DO}_3$ -Ausscheidungen in der A2 Matrix begründet [28]. Der jeweilige Einfluss ist stark von der thermischen Vorgeschichte abhängig [22, 29] und der genaue Zusammenhang wird bis heute diskutiert. Bei einer Zulegierung von 25 bis 28 at.% Gallium konnte ein zweites Maximum gefunden werden, wobei hier die elastischen Eigenschaften dominierend sind [4, 30, 31]. Für (111) orientierte Proben (Abb. 1.5, Dreiecke) ist die maximal erreichbare Dehnung mit 70 ppm wesentlich geringer. Für eine Anwendung werden demnach Proben mit (100) oder (110) Orientierung präferiert. Im Vergleich zu den Bulkmaterialien konnten für dünne Schichten (Abb. 1.5, Stern) nur geringe Dehnungen nachgewiesen werden. Dennoch sind  $\lambda_5$ -Werte mit circa 100 ppm im Vergleich zum reinen Eisen mit circa 20 ppm beachtlich und können technologisch genutzt werden.

Es lässt sich zusammenfassen, dass im Fall von Bulk-Einkristallen und Bändern bzw. Stäben die thermische Vorbehandlung essentiell ist [4, 33]. Mithilfe von aufgebrachten Vorspannungen [29, 34, 35] (teilweise auch beim Glühen und Abkühlen) und Glühen unter Magnetfeldeinfluss [36, 37] konnte  $\lambda_5$  erhöht werden. Für dünne Schichten sowie Mikro- und

Nanodrähte liegen die zu erwartenden Messwerte für die Magnetostriktion bei 100 ppm und sind abhängig von Träger- und Matrixeigenschaften.

### 1.2.3 Anwendung

Da die Magnetostriktion einen Energieaustausch zwischen magnetischen und elastischen Zuständen beinhaltet, liefert es die Grundlage zur Anwendung sowohl in Steuer- als auch bei Messaufgaben [1]. Bei der Anwendung in Regelungsabläufen können magnetostriktive Stäbe in Ventile integriert und durch eine magnetische Steuerung zum Öffnen und Schließen eingesetzt werden. In Präzisionsmotoren werden einseitig eingespannte Stäbe einem magnetischen Wechselfeld in geeigneter Frequenz ausgesetzt, wodurch der Stab gedehnt und gestaucht wird. Dadurch kann eine präzise Positionierung von zum Beispiel Schneidmessern in Papieranlagen im  $\mu\text{m}$ -Bereich erfolgen [38].

Die mechanische Belastbarkeit der Fe-Ga-Legierung macht es im Vergleich zu spröden Seltenerd-Verbindungen schon heute möglich, kleine magnetostriktive Bauteile [6] und dünne Schichten [7] in Mikro- und Nano-Elektromechanischen Systemen (MEMS und NEMS) zu verwenden. Durch Kombination von Fe-Ga-Schichten mit supraleitenden Materialien konnten Mikroaktoren entwickelt werden, die unter Tieftemperaturbedingungen sehr genaue Positionierungen ermöglichen [39]. Eine japanische Forschergruppe um Ueno entwickelte in den Jahren 2007 bis 2009 verschiedene Prototypen für die Integration von magnetostriktiven Bauteilen aus Fe-Ga zum Schneiden, Positionieren sowie für Schalleintrag (Vibratoren). Eine Positionierung von Kamera, Endoskop [13] und OP-Besteck [8, 9] für minimal invasive medizinische Eingriffe wird damit mit einer Genauigkeit im Mikrometerbereich möglich. Auch eine Anwendung in Lautsprechern mit sehr geringem Energieverbrauch existiert [9].

Die Änderung der Magnetisierung des Materials aufgrund von Druck, Spannung oder Drehmoment wird vielseitig für Sensoren genutzt. Wenzel u. a. nutzen gesputterte dünne Galfenolschichten in Resonanzsensoren [10]. In Form von beschichteten Fahrzeugachsen kann die Verdrehung aufgrund ungleichmäßiger Beschleunigung gemessen werden und ermöglicht somit die Erweiterung von ABS- und ESP-Systemen [38].

Anwendungsmöglichkeiten für magnetostriktive Nanodraht-Arrays ergeben sich in der Sensortechnik bei der Entwicklung von Sonarsystemen und Hörgeräten. Hier wird die Empfindlichkeit des Fe-Ga auf Verformung durch Schallwellen ausgenutzt und die sensorische Signalaufnahme verbessert. Erste Versuche zeigen eine erfolgreiche selektive Aufnahme von Resonanzfrequenzen [12].



## 2 Elektrochemische Abscheidung von Legierungen

In diesem Kapitel werden die Metall- und Legierungsabscheidung aus einfachem und komplexiertem Elektrolyten, die Templatherstellung und die Abscheidung in diese sowie im Speziellen die Herstellung von Fe-Ga-Legierungen erläutert.

### 2.1 Der Prozess der Metallabscheidung

Als elektrochemische Abscheidung werden Verfahren definiert, bei denen (Metall-) Ionen an einer geladenen Oberfläche reduziert werden. Die im Elektrolyten gelösten Metallionen  $Me^{z+}$  der Wertigkeit  $z$  werden aus dem Inneren des Elektrolyten an die Kathodenoberfläche transportiert und unter Zufuhr von  $z$  Elektronen  $e^-$  zu elementarem Metall  $Me$  umgesetzt:



Die Hauptantriebskraft dieser Reaktion stellt das elektrische Feld zwischen Kathode und Anode dar. Voraussetzung der Reduktion ist eine ausreichend hohe elektrische Energie, um das Gleichgewichtselektrodenpotential  $E_{Me^{z+}/Me}^0$  und zusätzliche Überspannungen zu überwinden. Die Berechnung des Gleichgewichtselektrodenpotentials erfolgt nach der Nernst'schen Gleichung:

$$E_{Me^{z+}/Me}^0 = E_{Me^{z+}/Me}^{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}}. \quad (2.2)$$

Dabei ist  $E_{Me^{z+}/Me}^{00}$  das Standardelektrodenpotential ( $Fe^{2+}/Fe = -0,447 V_{SHE}$  [40];  $Ga^{3+}/Ga = -0,560 V_{SHE}$  [41]),  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die Temperatur in Kelvin und  $F$  die Faraday-Konstante. Für reine Metalle beträgt die Aktivität  $a_{Me} = 1$ . Die Ionenaktivität der Elektrolytlösung  $a_{Me^{z+}}$  ist über den Aktivitätskoeffizienten  $f_0$  mit der Konzentration der Metallionen  $c_{Me^{z+}}$  verknüpft:

$$a_{Me^{z+}} = f_0 * c_{Me^{z+}}. \quad (2.3)$$

Für geringe Konzentrationen ist  $f_0 \approx 1$  und damit gilt für verdünnte Lösungen  $c \approx a$  [42]. Damit eine Reduktion stattfindet, muss die Überspannung  $\eta$  überwunden werden, die als die Abweichung des Elektrodenpotentials  $E$  vom Gleichgewichtspotential  $E_{Me^{z+}/Me}^0$  bei

## 2 Elektrochemische Abscheidung von Legierungen

Stromfluss definiert ist:

$$\eta = E - E_{Me^{z+}/Me}^0 \quad (2.4)$$

Ursachen hierfür sind kinetische Hemmungen während der Abscheidung, wie zum Beispiel Reaktions-, Diffusions-, Durchtritts- und Kristallisationsprozesse. Der langsamste dieser Prozesse bestimmt die Geschwindigkeit der elektrochemischen Abscheidung. Eine technisch relevante diffusions- oder ladungskontrollierte Abscheidung kann durch die Auswahl geeigneter Elektrolyt- und Substratsysteme gefunden werden.

Eine elektrochemische Abscheidung findet statt, sobald die Metallionen an der Elektrodenoberfläche angekommen sind. Dort werden sie desolvatisiert, adsorbiert und durch den Ladungstransfer zu Metallatomen reduziert. Die gebildeten Adatome bewegen sich durch Oberflächendiffusion an der Substratoberfläche und werden an geeigneter Stelle in das Gitter eingebaut, oder können sich durch Keimbildung und Kornwachstum zu einer Schicht zusammenlagern. Das Schichtgefüge wird durch die Abscheideparameter wie Höhe der Überspannung, Elektrolytzusammensetzung, pH-Wert und Temperatur bestimmt [43]. Morphologie, Korngröße und Versetzungsdichte der metallischen Abscheidung werden durch die Abscheidegeschwindigkeit, die durch die Stromdichte oder das angelegte Potential bestimmt ist, erheblich beeinflusst. Elektrolytzusätze wie Inhibitoren, Glanzbildner oder Einebner können das Schichtwachstum positiv beeinflussen und die Rauigkeit der Oberfläche reduzieren.

Bei Durchführung von zyklischen Stromdichte-Potential-Messungen wird das Zusammenspiel aller Abscheide- und Auflösebedingungen deutlich. Aus der dabei verbrauchten Ladungsmenge  $Q$  kann die Masse  $m$  des abgeschiedenen Metalls über das Faraday-Gesetz berechnet werden:

$$m = \frac{M}{zF} * Q. \quad (2.5)$$

Dabei ist  $M$  die molare Masse des abgeschiedenen Metalls,  $z$  dessen Wertigkeit und  $F$  die Faraday-Konstante. Aus dem Vergleich der aufgezeichneten kathodischen und anodischen Ladungsmenge kann die Stromausbeute bestimmt werden.

Neben der Metallionenreduktion treten in wässrigen Systemen bei hohen Überspannungen Nebenreaktionen, wie Wasserstoffbildung (Gl.2.6) und Wasserzersetzung (Gl.2.7), auf:



Die Stromausbeute bezüglich des abgeschiedenen Materials ist damit in vielen Fällen geringer als 100% und die Charakteristik des abgeschiedenen Materials wird teilweise deutlich verändert. Die abnehmende  $H_3O^+$ - bzw. zunehmende  $OH^-$ -Konzentration führt unter Annahme des Wassergleichgewichts zur lokalen Veränderung des pH-Wertes. Damit werden die Abscheide- und Löslichkeitsbedingungen an der Elektrodenoberfläche beein-

flusst. Es können schwer lösliche Hydroxide entstehen, sedimentieren und/oder in das abgeschiedene Material eingebaut werden. Anhaftende elektrisch nichtleitende Gasblasen verkleinern die aktive Reaktionsfläche und behindern die Metallabscheidung. Löst sich Wasserstoff im Material, entstehen durch die Wasserstoffversprödung Defekte und Spannungen.

## 2.2 Legierungsabscheidung

Unter der Beachtung der Bedingungen zur elektrochemischen Metallabscheidung ist es prinzipiell möglich, mehrere Metalle gleichzeitig aus einem wässrigen Elektrolyten abzuscheiden. Grundvoraussetzung ist dabei die Verwendung ähnlich edler Metalle, deren Standardelektrodenpotentiale nahe beieinander liegen [43]. Sind die Elemente unterschiedlich edel, führen unterschiedlich starke Teilstromdichten (Faraday-Gesetz, Gl. 2.5) dazu, dass die Komponente mit dem positiveren Elektrodenpotential bevorzugt abgeschieden wird. Hier spricht man von normaler elektrochemischer Legierungsbildung [43, 44]. Eine Annäherung der Standardelektrodenpotentiale kann unter Berücksichtigung der Nernst'schen Gleichung (2.2) mit einer Anpassung der Metallionenaktivität bzw. -konzentration im Elektrolyten erreicht werden. Anomale Abscheidung liegt vor, wenn das unedlere Metall bevorzugt abgeschieden wird. Der Anteil der unedleren Komponente in der Legierung ist größer als das Verhältnis der Ionenkonzentrationen im Elektrolyten. Eine Sonderform der anomalen Abscheidung ist die induzierte Koabscheidung, was bedeutet, dass Legierungen auch bei Potentialen entstehen können, die positiver sind als das für das jeweilige Einzelelement benötigte Potential. Beispiele hierfür sind Wolfram oder Molybdän, die in ihrer Reinform nicht aus wässrigen Elektrolyten abgeschieden werden können. Durch Koabscheidung mit Metallen der Eisen-Gruppe können sie dennoch als Legierungskomponente reduziert werden [45–47]. Voraussetzung ist dabei, dass die Enthalpie der Legierungsbildung negativ ist [47].

## 2.3 Komplexierung von Metallionen in wässrigen Elektrolyten

Unter einem Komplex wird in der Koordinationschemie eine Verbindung verstanden, die aus Ligand(en) (L) und einem oder mehreren Zentralteilchen (ZT) bestehen. Dabei wirkt das Zentralteilchen (meist ein Übergangsmetall) als Elektronenakzeptor und der/die Liganden als Elektronendonator. Zwischen ZT und L bildet sich eine koordinative Bindung ähnlich einer polar kovalenten Bindung aus. Nach Ausbildung des Komplexes ist das ZT weitestgehend vom umgebenden Medium isoliert. Eine Reaktion ist erst nach Spaltung der Komplexbindung möglich. Der Komplex ist so lange stabil, bis die jeweils nötige Aktivierungsenergie zur Spaltung aufgebracht wird.

## 2 Elektrochemische Abscheidung von Legierungen

In dieser Arbeit wird Citrat als Komplexbildner verwendet. Die Struktur im dissoziierten Zustand ist in Abb. 2.1 gezeigt [48]. Alle drei  $\text{COO}^-$ -Gruppen dienen zur Ausbildung der kovalenten Bindung zum ZT.

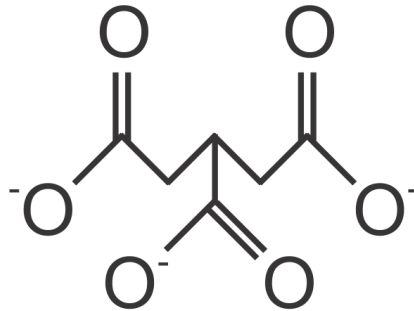


Abb. 2.1: Dissoziierte Form des Citratkomplexes (Cit).

Der Ga-Cit-Komplex ( $\log K_1(\text{Ga}^{3+}) = 5,74$ ) ist stabiler als der Fe-Cit-Komplex ( $\log K_1(\text{Fe}^{2+}) = 3,08$ ) [49]. Beide Elemente bilden im leicht sauren pH-Bereich bevorzugt  $\text{Me}_1[\text{Cit}_1]$ -Komplexe aus.

Die Koordinationschemie von  $\text{Fe}^{2+}$  mit  $\text{Na}_3\text{Cit}$  ist weit weniger untersucht als die von  $\text{Fe}^{3+}$  mit  $\text{Na}_3\text{Cit}$  [48]. Zum einen spielt  $\text{Fe}^{2+}$  in biologischen Prozessen eine untergeordnete Rolle und zum anderen ist es stark oxidationsanfällig [48]. Einzelne Arbeiten befassen sich randläufig mit  $\text{Fe}^{2+}[\text{Cit}]$ . Hamm u.a. [50] stellten erste reaktionskinetische Überlegungen an. Timberlake [51] schlug für  $\text{Fe}^{2+}[\text{Cit}]$  einen monomeren Komplex vor. Amico u.a. [52] konnten eine pH-Abhängigkeit der gebildeten  $\text{Fe}[\text{Cit}]$ -Spezies ableiten und eine pH-Pufferwirkung nachweisen. Pierre u.a. [48] fanden, dass der  $\text{Me}_1[\text{Cit}_1]$ -Komplex einen infiniten Strang kovalenter Einzeleinheiten bildet. In sauren Lösungen werden an zwei der drei  $\text{COO}^-$ -Gruppen Wassermoleküle gebunden, sodass  $\text{Fe}^{2+}[\text{Cit}]$  als monomerer Komplex vorliegt. Bis dato bleiben in der Koordinationschemie von gelöstem  $\text{Fe}^{2+}[\text{Cit}]$  viele Ergebnisse unpräzise und viele Fragen offen.

Der Gallium-Citrat-Komplex hingegen wird in der Tumordiagnostik eingesetzt und ist dementsprechend besser untersucht. Das Verhalten in wässriger Lösung ist vergleichbar mit dem Aluminium-Citrat-System. Abhängig vom pH-Wert bilden sich verschiedene Komplexe: mononukleare Monoliganden im neutralen Bereich ( $\text{Me}_1[\text{Cit}_1]$ -Verhältnis,  $\text{GaH}_n\text{Cit}^n$ ); bei pH 2-6 oligonukleare 1:1 Spezies (thermodynamisch stabiler Zustand, maximale Polymerisation bei pH 5)[53]; oberhalb von pH 10 ist der Komplex instabil [54], ab pH 12 liegen Ga und Cit frei vor [55]. Der Komplex bildet sich innerhalb von Minuten [53] bzw. Sekunden [56] und ist über mehrere Tage stabil. Titrationsversuche zeigen eine puffernde Wirkung im pH-Bereich zwischen 3 und 5 [56].

Damit lässt sich für beide Einzelelemente ein optimales Metallionen-Komplex-Verhältnis



von  $c(\text{Me}^{z+}):c(\text{Cit}^{3-}) = 1:1$  sowie ein guter Stabilitätsbereich zwischen pH 2 und 5 schlussfolgern. Vorteile des Citrats im System Fe-Ga gegenüber anderen Komplexbildnern sind, dass beide enthaltenen Metallionen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Ga}^{3+}$  komplexiert werden können und die Stabilitätsbereiche im sauren bis neutralen pH-Bereich liegen. Die Unterdrückung der hydrolysierenden Eigenschaften und der resultierenden Ausfällung oxidischer Ga-Spezies macht eine Anwendung technologisch relevant.

## 2.4 Templatbasierte Herstellung von Nanodrahtarrays

Unter Verwendung von isolierenden Masken/Templaten können Nanodrähte und -arrays hergestellt werden. Übliche Template sind poröse Aluminiumoxide, molekulare Siebe, spurgeätzte Polycarbonatmembranen (PCM), 'mica' Template und Diblock-Copolymere [57]. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Verwendung von doppelt anodisierten Aluminiumoxid-Templaten (AAO), deren geometrische Periodizität und erreichbares Aspektverhältnis mit konventionellen lithographischen Methoden nicht zugänglich sind. Die Abscheidung folgt dem Bottom-up-Ansatz, wobei das abgeschiedene Material die Form der Poren annimmt: Durchmesser und maximal erreichbare Länge der Drähte werden von Porendurchmesser und Membrandicke vorgegeben.

Grundvoraussetzung für die Abscheidung von Nanodrähten in Template ist eine elektrisch leitfähige Schicht auf der Rückseite der Membran, die als Arbeitselektrode kontaktiert werden kann. Zur besseren Kontrolle der Abscheidebedingungen werden hier nur freistehende Membranen verwendet. Anforderungen an das verwendete Templat sind die Stabilität im eingesetzten Elektrolyten, eine gute Benetzbarkeit sowie für magnetische Anwendung eine weitreichende geometrische Anordnung.

Im Vergleich zur Abscheidung auf flachen Substraten wird der Abscheideprozess innerhalb der Poren durch den eingeschränkten Stofftransport vom Bulk-Elektrolyten oberhalb der Membran zur Elektrodenoberfläche beeinträchtigt. In den Porenkanälen ist der Stofftransport diffusionskontrolliert. Nach dem Fick'schen Gesetz wird die diffusionskontrollierte Stromdichte wie folgt definiert:

$$I_{lim} = zFD \frac{c^0}{\delta_N}, \quad (2.8)$$

mit der Metallionenwertigkeit  $z$ , der Faraday-Konstante  $F$ , dem Diffusionskoeffizienten  $D$ , der Konzentration der Metallionen im Elektrolyten  $c^0$  und der Diffusionsschichtdicke  $\delta_N$ . Werden weniger edle Metalle abgeschieden, ist die Reduktion meist mit Nebenreaktionen wie der Wasserstoffentwicklung verbunden (siehe Abschnitt 2.1). Wasserstoffblasen in der Größe des Porendurchmessers blockieren die Poren und führen somit zum Erliegen der Abscheidung. Da auch die gebildeten  $\text{OH}^-$ -Ionen an der Abscheidefront nur durch langsame Diffusionsvorgänge abtransportiert werden können, steigt die  $\text{OH}^-$ -Konzentration an der Reaktionsfront an. Schwer lösliche Hydroxide können ausfallen und in das Deposit

## 2 Elektrochemische Abscheidung von Legierungen

eingebunden werden.

Additive im Elektrolyten liegen nach der Zersetzung frei an der Abscheidefront vor. Bei verzögerter Diffusion zurück in den Bulk-Elektrolyten können sie sich ansammeln, adsorbieren und damit die Eigenschaften des Deposits beeinflussen.

Es lässt sich zusammenfassen, dass stabile Bedingungen bei der Abscheidung in lange Poren langsamer erreicht werden. Der verzögerte Stofftransport vom Bulk-Elektrolyten an die Abscheidefront und zurück beeinflusst die Abscheidemechanismen und damit die Eigenschaften des abgeschiedenen Materials.

## 2.5 Elektrochemische Herstellung von Eisen-Gallium-Legierungen

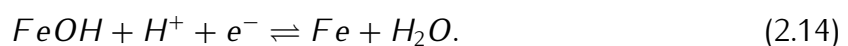
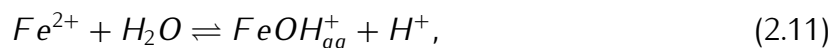
### 2.5.1 Eisen-Abscheidung

Eisen als Einzelelement wird meist aus  $Fe^{2+}$ -Sulfat-,  $Fe^{2+}$ -Chloridbädern oder einer Mischung beider abgeschieden. Der wirksame pH-Bereich ist zwischen 1,0 und 6,5 angegeben [43, 58]. Die kaum vermeidbare Oxidation der  $Fe^{2+}$ -Ionen schränkt die Langzeitverwendbarkeit und damit die großtechnische Verwendung der Elektrolyten leicht ein. Da die Reduktion von  $Fe^{3+}$  als weniger effizient und die resultierenden Schichten als verspannt und porös beschrieben werden [59, 60], werden technologisch dennoch bevorzugt die  $Fe^{2+}$ -Elektrolyten eingesetzt.

Die erforderlichen Reduktionsschritte zur Herstellung von metallischem Eisen gehen von  $Fe^{2+}$  oder  $Fe^{3+}$  aus:



Nach dem Lösen von  $Fe^{2+}$  in Wasser (Gl. 2.11) können mehrere Teilschritte und verschiedene hydrolysierte (aq) und adsorbierte (ads) Fe-Spezies definiert werden (z.B. in [61]). Fe-Hydroxide liegen im Elektrolyten ionisiert oder adsorbiert (ads) an der Elektrodenoberfläche vor. Unter Zufuhr von Elektronen  $e^{-}$  wird dies zu Eisenhydroxid ( $FeOH$ ) reduziert (Gl. 2.13). Im letzten Reduktionsschritt (Gl. 2.17) werden schließlich metallisches Eisen ( $Fe$ ) und Wasser ( $H_2O$ ) gebildet. Man kann folgende Reaktionsgleichungen für die Reduktion von Fe [61] formulieren:



## 2.5 Elektrochemische Herstellung von Eisen-Gallium-Legierungen

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei geringer Überspannung ist die Adsorption von  $\text{FeOH}_{aq}^+ \rightleftharpoons \text{FeOH}_{ads}^+$  (Gl. 2.12). Bei großer Überspannung ist der Ladungsdurchtritt der Eisenhydroxidreduktion (Gl. 2.13) geschwindigkeitsbestimmend.

Die Abscheidung unter Gleichgewichtsbedingungen ist pH- und potentialabhängig. Eine Übersicht der Abhängigkeit der Abscheidung verschiedener Fe-Spezies vom angelegten Potential  $E$  und pH-Wert ist im Pourbaix-Diagramm zusammengefasst (siehe Abbildung 2.2a [58]). Bei den verwendeten Ionenkonzentrationen ergeben sich mittels Berechnung nach der Nernst'schen Gleichung (Gleichung 2.2)  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,703 \text{ V}_{SCE}$  für  $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,30 \text{ M}$  und  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,733 \text{ V}_{SCE}$  für  $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,03 \text{ M}$ . In wässrigen Elektrolyten ist die Fe-Abscheidung aufgrund des negativen  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$  stets mit Nebenreaktionen verknüpft. Die durch die Wasserstoffabscheidung (Gl. 2.6) und Wasserzersetzung (Gl. 2.7) hervorgerufene Blasenbildung und pH-Wert-Erhöhung resultieren in einer Reduktion der Stromausbeute und können eine Ausfällung von Hydroxiden bedingen.

Anwendung findet die Eisenabscheidung in der Herstellung von dünnen funktionalen oder verzierenden Überzügen und Schichten, Pulvern sowie in Form von komplexen geometrischen Architekturen. Schindler u. a. [62] verwendeten für die Herstellung von dünnen Fe-Schichten einen Elektrolyten aus  $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  und  $10 \text{ mM FeSO}_4$ . Sie konnten zeigen, dass eine Abscheidung auf Kupfer ab einem Potential von  $-0,9 \text{ V}_{SCE}$  möglich ist. Angaben zum eingestellten pH-Bereich werden nicht gemacht.

Matsushima u. a. [63] stellten dünne Eisenschichten aus einem  $0,9 \text{ M FeSO}_4$ -Elektrolyten mit einem pH-Wert von 1,5 her. Sie konnten zeigen, dass durch den Einfluss eines externen Magnetfeldes während der Abscheidung die Schichtrauigkeit mit zunehmender Feldstärke gesenkt werden kann. Weitere Forschung zur Abscheidung von Eisen zielt auf die Herstellung von komplexen Strukturen. Ein Beispiel ist die Deposition in Template zur Erzeugung von Nanodrähten. Die verwendeten Elektrolyte basieren auf Eisensulfatlösungen mit Borsäure und organischen Zusätzen [64–68].

### 2.5.2 Gallium-Abscheidung

Die Einzelementabscheidung von Gallium ist weniger erforscht. Die Elektrolytzusammensetzungen und die Gleichgewichtspotentiale wurden von Reichel [69] und Saltmann u. a. [41, 69] untersucht. Die Reduktionsgleichung lautet:



Im Pourbaix-Diagramm (Abbildung 2.2b [58]) für Galliumabscheidung aus wässriger Lösung ist ersichtlich, dass eine direkte metallische Galliumabscheidung nur im stark sauren pH-Bereich bis pH 2,5 und im Basischen zwischen 12 und 13 möglich ist. Außerhalb der genannten Grenzen bilden sich schwer lösliche  $\text{GaO}(\text{H})$ -Spezies. Das Gleichgewichtselektrodenpotential, berechnet nach der Nernst'schen Gleichung (Gleichung 2.2), für die

## 2 Elektrochemische Abscheidung von Legierungen

Galliumionenkonzentration  $c(\text{Ga}^{3+}) = 0,12 \text{ M}$  beträgt  $E^0(\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}) = -0,856 \text{ V}_{SCE}$ . Die resultierenden Nebenreaktionen (siehe Abschnitt 2.1, Gleichungen 2.6 und 2.7) führen zu starker  $\text{H}_2$ -Freisetzung und pH-Werterhöhung.

In aktuellen Arbeiten konnte nur von Flamini u. a. [70] eine erfolgreiche Galliumabscheidung nachgewiesen werden. Es wurde ein chlorhaltiger Elektrolyt verwendet; sowohl der Einfluss des pH-Wertes als auch die Auswirkungen von stationärer im Vergleich zu instationärer Abscheidung wurden untersucht. Sie konnten zeigen, dass stabile Deposite ab einem Potential kleiner  $-1,58 \text{ V}_{SCE}$  entstehen. Die beobachteten Galliumdeposite bilden Kugeln oder Agglomerate. Durch die Bewegung des Elektrolyten konnte eine Verbesserung der Schichtmorphologie und eine Erhöhung der Abscheiderate erzielt werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass bei der Reduktion von Gallium immer oxidische und hydroxidische Spezies entstehen, da mit hohen Überspannungen gearbeitet werden muss.

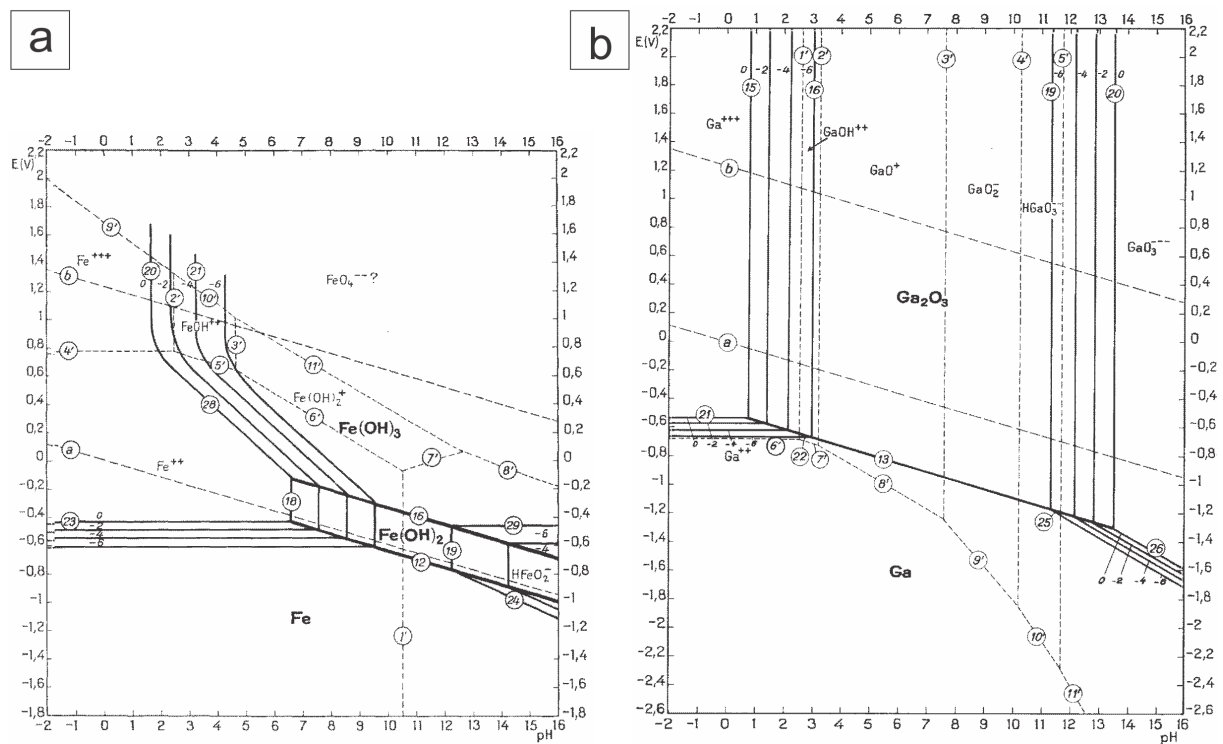


Abb. 2.2: Potential-pH-Diagramme (Pourbaix-Diagramme) für (a) Fe und (b) Ga in Wasser bei 25 °C [58]. (a) gilt unter Berücksichtigung von Fe,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  als feste Phasen.

### 2.5.3 Koabscheidung

Für beide Einzelelemente sind die Standardelektrodenpotentiale ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,447 \text{ V}_{SHE}$ ;  $\text{Ga}^{3+}/\text{Ga} = -0,560 \text{ V}_{SHE}$ ) negativer als das der Wasserstoffentwicklung  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}_{SHE}$ . Bei der Legierungsabscheidung ist folglich mit Wasserstoffentwicklung zu rechnen. Das Abscheideverhalten von metallischem Gallium in binären Systemen wird verglichen mit

## 2.5 Elektrochemische Herstellung von Eisen-Gallium-Legierungen

dem von Elementen wie Molybdän, Wolfram und Rhodium [71] und kann nur durchgeführt werden, wenn Übergangsmetalle wie Eisen eine induzierte Koabscheidung ermöglichen (siehe induzierte Koabscheidung in Abschnitt 2.2).

Zwei Arbeitsgruppen beschäftigen sich mit der Fe-Ga-Kodeposition: eine Gruppe aus Iasi, Rumänien, um N. Lupu [14] sowie eine Gruppe aus Minnesota, USA, um P. D. McGary [15, 72] und in Fortführung um B. Stadler [32, 71, 73, 74]. Die erste Arbeit wurde 2005 von P. D. McGary und B. J. H. Stadler verfasst [72]. Es wurde ein einfacher Sulfatelektrolyt mit 0,288 M  $\text{FeSO}_4$  und 0,058 M  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  verwendet. Weiterhin wurden 0,485 M Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) als pH-Puffer und 0,011 M Ascorbinsäure ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) als Antioxidationsmittel zugegeben [72]. Angaben zum eingestellten pH-Wert wurden nicht gemacht. Das Abscheidopotential wurde in einer Hullzelle auf Kupfersubstraten mit  $-1,36 \text{ V}_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}}$  bestimmt. Schwierigkeiten wurden hinsichtlich eines Ga-Konzentrationsgradienten entlang der Drahtachse und der Zuordnung der Kristallstruktur festgestellt. Der Sauerstoffgehalt wurde nicht bestimmt.

Die Arbeitsgruppe um Lupu [14] beschäftigt sich mit der Multilagenabscheidung von Fe-Ga/NiFe Nanodrähten. Für Experimente zur Herstellung von Galfenol-Legierungen verwenden sie einen Elektrolyten mit der Zusammensetzung von 0,15 M  $\text{FeSO}_4$ , 0,075 M  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 9 mM  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  mit Zusatz von 0,133 M Natriumcitrat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ ) als Komplexbildner. Es wird ein pH-Wert von 3,0 gewählt. Bei einem Abscheidopotential von  $-1,9 \text{ V}_{\text{SCE}}$  wurde eine Zusammensetzung von  $\text{Fe}_{78}\text{Ga}_{22}$  erzielt. Auch hier konnte keine kristalline Struktur ermittelt werden, wofür sehr geringe Intensitäten und Reflexüberschneidungen verantwortlich gemacht wurden. Ein Nachweis des Sauerstoffgehaltes wurde nicht durchgeführt.

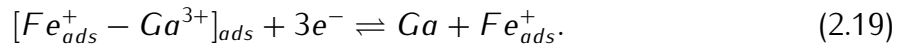
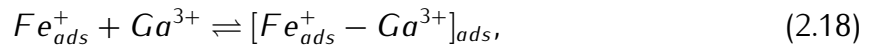
Im Jahr 2010 griffen McGary u.a. diese Ergebnisse auf und variierten die zugegebenen Komplexbildner [15]. Getestet wurden Natriumgluconsäure, Natriumsaccharin, Essigsäure, Aminoessigsäure, Phosphorsäure/Natriumphosphat und Zitronensäure/Natriumcitrat. Einzig durch die Zugabe von Natriumcitrat wurden Schichtmorphologien erzielt, die empirisch als gut bewertet wurden. In fortführenden Untersuchungen wurde eine Metallionen- zu Komplexkonzentration von  $c(\text{Me}):c(\text{Cit}) = 1:1$  eingestellt. Modellierungen zeigen, dass der Stabilitätsbereich für die gebildeten Komplexe zwischen pH 2,6 und 5,0 liegt. Das Verhältnis  $c(\text{Fe}^{2+}):c(\text{Ga}^{3+})$  wurde so variiert, dass Legierungen mit 10 bis 40 at.% Gallium hergestellt werden konnten.

Detaillierte Untersuchungen der Abscheidebedingungen wurden von der Gruppe um Reddy veröffentlicht [71, 73]. Auch hier wurden die Metallionen durch die Zugabe von  $\text{Na}_3\text{Cit}$  komplexiert: 0,015 M  $\text{FeSO}_4$ , 0,017 / 0,038 M  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0 / 0,500 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,035 / 0,065 M  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ , 1,5 mM  $\text{CuSO}_4$  (2011); der pH-Wert wurde auf 3,75 / 3,8 eingestellt. Im Vergleich zu Lupu u.a. [14] und den Ergebnissen der eigenen Gruppe [15] kann mit dieser Elektrolytzusammensetzung eine vollständige Komplexierung der enthaltenen Galliumionen nicht gewährleistet werden. Darüber hinaus liegen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen frei im Elektrolyten

## 2 Elektrochemische Abscheidung von Legierungen

vor und sind stark oxidationsanfällig, der Elektrolyt ist nicht stabil. Die Experimente wurden im Versuchsaufbau mit drehender Elektrode (Rotating Disc Electrode, RDE) und mit Stickstoffspülung durchgeführt. Zu Beginn wurden gestapelte Fe-Ga/Cu-Drähte durch Abscheidung in AAO-Template hergestellt [73]. Dabei wurde die Anzahl und die Länge der Fe-Ga/Cu-Segmente variiert. Durch die gezielte Anpassung von Rotationsgeschwindigkeit und Pulsbedingungen konnten hochtexturierte Fe<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub>/Cu-Drähte hergestellt werden. Es wurde gezeigt, dass die Koerzivität vom Aspektverhältnis der Drähte und vom Einfallswinkel des angelegten magnetischen Feldes relativ zur Drahtachse abhängt. Das magnetische Schalten findet unter kleinen Einfallswinkeln durch Keimbildung und Ausbreitung von Domänenwänden statt. Große Winkel erzeugen ein gemischtes Verhalten aus Domänenwandrotation innerhalb der Fe-Ga-Segmente und Ausbildung von magnetischen Wirbeln („vortices“) an den Fe-Ga-Segmentenden. Durch eine Variation der Fe-Ga-Segmentlängen und deren Verhältnis zu den Cu-Segmenten können sowohl der Schaltmechanismus als auch das Schaltfeld beeinflusst werden.

In der zweite Arbeit [71] wurden anhand von kinetischen Modellen die Depositionsbedingungen im binären Fe-Ga-System diskutiert. Es wird eine induzierte Koabscheidung vorgeschlagen, wie sie für Metalle der Eisengruppe (Fe, Ni und Co) und im speziellen für Fe-Mo bereits anerkannt ist:



Als reaktionsbestimmender Schritt wird die partielle Reduzierung des zweiwertigen Fe<sup>2+</sup> zum adsorbierten Intermediat Fe<sub>ads</sub><sup>+</sup> genannt (Gl. 2.16). Im zweiten Schritt wird das adsorbierte Eisen entweder weiter zu metallischem Eisen Fe reduziert (Gl. 2.17), oder die Reduktion von Gallium induziert. Es wird erst ein gemischtes Adsorbat [Fe<sub>ads</sub><sup>+</sup> - Ga<sup>3+</sup>]<sub>ads</sub> gebildet (Gl. 2.18), woraus später metallisches Gallium Ga in die Eisenschicht eingebunden werden kann (Gl. 2.19). Im Weiteren wurde vorgeschlagen, dass allein durch die Kontrolle der Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode die unterschiedliche Diffusionskinetik von Fe und Ga so ausgeglichen wird, dass metallische Fe-Ga-Schichten mit einem Galliumgehalt von 15 bis 30 at.% hergestellt werden können.

Diese Ergebnisse wurden durch Estrine u.a. [74] übernommen, um gleichmäßige Fe-Ga-Schichten herzustellen und deren magnetische und magnetostriktive Eigenschaften zu bestimmen. Hierbei konnte eine Sättigungsmagnetostriktionskonstante von 140 ppm für eine 300 nm dünne Fe<sub>83</sub>Ga<sub>17</sub>-Schicht gemessen werden. Dies liegt im Bereich von gesputterten dünnen Schichten. Gründe für diesen im Vergleich zu Einkristallproben geringen Wert

## 2.5 Elektrochemische Herstellung von Eisen-Gallium-Legierungen

werden in ungleichmäßigen Schichtdicken und Eigenspannungen innerhalb der Schichten gesucht.

Eine umfassende Studie zum Zusammenhang von Zusammensetzung und magnetostriktiven Eigenschaften wurde 2014 vorgestellt [32]. Hierfür wurde der Versuchsaufbau und die Elektrolytzusammensetzung von Reddy u.a. [71] mit einer geringen Komplexkonzentration und einem sogar weiter erhöhten Galliumgehalt (0,075 M  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ ; pH 3,75), verwendet. Auch hier konnten Schichten mit einem Galliumgehalt von 10 bis 40 at.% hergestellt werden. Die Magnetostriktion wurde mit der capacitance bridge method zu circa 100 ppm bestimmt. Die Abweichung zum Standardwert wird mit der Polykristallinität der Proben begründet, obwohl Homogenität in Zusammensetzung und Schichtdicke nachgewiesen wurde. Eine Aussage über den Sauerstoffgehalt und Verspannungen durch den Misfit zwischen Substrat und Schicht wurde nicht getroffen.





## 3 Probenpräparation und Charakterisierung

### 3.1 Der Aufbau der elektrochemischen Zelle

Die Abscheidung wird in einer Teflonzelle mit klassischer Dreielektrodenanordnung realisiert. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.1a dargestellt. Zusätzlich ist in Abbildung 3.1b ein Bild des Messstandes gezeigt. Als Referenzelektrode wird eine gesättigte Kalomelektrode (Saturated Calomel Electrode, SCE;  $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ ) eingesetzt. Diese hat gegenüber einer Wasserstoffnormalelektrode (Saturated Hydrogen Electrode, SHE) ein Potential von  $-241\text{ mV}$ . Alle in dieser Arbeit angegebenen Potentiale werden gegenüber der SCE angegeben. Als Gegenelektrode wird ein Pt-Blech einen Zentimeter oberhalb der Arbeitselektrode angebracht.

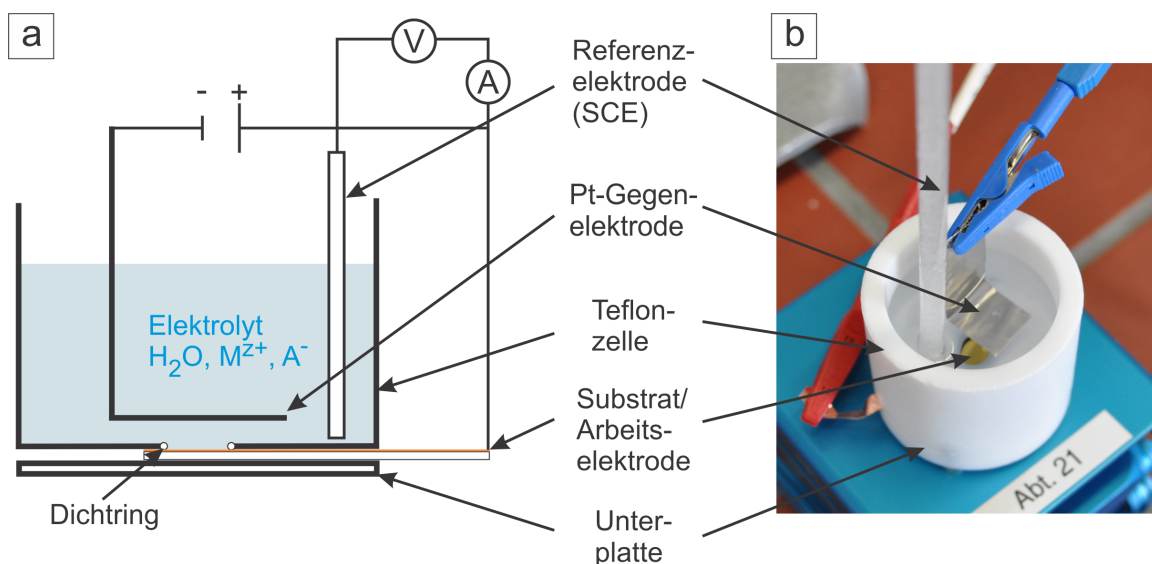


Abb. 3.1: Aufbau der verwendeten Elektrolysezelle mit Dreielektrodenanordnung: (a) schematisch, (b) Foto.

Im Boden der Messzelle befindet sich eine kreisförmige Bohrung. Unterhalb dieser Öffnung werden die vorbehandelten Substrate (siehe Abschnitt 3.2) mit vier Schrauben zwischen Dichtring und Unterplatte eingespannt. Der Durchmesser dieser Öffnung bestimmt die Probengröße und damit die aktive Abscheidfläche. Die Elektrolytmenge beträgt in jedem Versuch  $20\text{ ml}$ . Sowohl die Anordnung als auch die Abstände der Einbauten zueinander werden über die Versuchsreihen konstant gehalten.

Es werden ein EG&G Potentiostat Model 263A (Princeton Applied Research) mit der

### 3 Probenpräparation und Charakterisierung

zugehörigen Software „Electrochemistry PowerSuite“ und ein Potentiostat des Typs Bio-Logic SP-200 mit der Anwendersoftware EC-Lab® verwendet. Alle Versuche werden bei Raumtemperatur durchgeführt.

#### 3.2 Substrate

Für die Versuche werden verschiedene Trägermaterialien benutzt: (004)-Siliziumwafer mit natürlicher oder 1000 nm dicker Oxidschicht sowie Template mit unterschiedlichem Porendurchmesser. Die Optimierung der Elektrolytsysteme, der jeweiligen Abscheideparameter und die Herstellung der Schichten erfolgt auf Si-Substraten. Eine aufgedampfte elektrisch leitfähige Schicht dient als Arbeitselektrode. Das Material der Arbeitselektrode kann variiert werden. Die hier vorgestellten Versuchsreihen werden auf 200 nm dicken Au-Schichten mit jeweils 3 nm Cr als Haftvermittler durchgeführt. Im Folgenden werden der Träger und die Arbeitselektrode zusammen als Substrat bezeichnet.

Die Herstellung der Nanodrähte erfolgt in Template mit unterschiedlichem Porendurchmesser. Laserstrahl-geätzte Polycarbonatmembranen (PCM) mit 400, 200 und 100 nm Nenndurchmesser werden von der Firma Merck Millipore (GTTP04700) bzw. Pieper Filter GmbH (PC04CP02500) zugekauft. Diese werden eingesetzt, um einen schrittweisen Parametertransfer von dünnen Schichten hin zur Abscheidung in Template durchzuführen. Ein Großteil der Versuche wird mit Hilfe von im Hause hergestellten doppelt anodisierten Aluminiumoxid-Templaten (AAO) realisiert [75–77]. Die Einzelschritte der Herstellung sind in Abbildung 3.2 skizziert.

Ausgangsprodukt ist ein gewalztes, rekristallisiertes und hochreines Aluminiumblech (für 3 h bei 500 °C in Ar gegläht, 99,999% Al), das auf 1 cm x 2 cm ausgestanzt und im Zuge der Vorbehandlung elektropoliert wird (A2-Lösung von Struers bei 48 V für 16 s) (Abb. 3.2a). Die Anodisierung findet in zwei Anodisierungsschritten bei einem konstanten Potential von 40 V in 0,3 M Oxalsäure statt. Dabei wird der Elektrolyt in der Elektrolysezelle gerührt und auf  $3 \pm 2$  °C gekühlt. Der erste Anodisierungsschritt (Abb. 3.2b) dauert 24 h. Zu Beginn entsteht auf der Aluminiumoberfläche eine einheitliche Oxidschicht. Mit fortschreitender Anodisierungszeit tritt eine feldverstärkte chemische Auflösung des anodischen Oxids auf und es beginnen sich Poren zu bilden, die zunächst unregelmäßig angeordnet sind. Mit dem Erreichen des stationären Porenwachstums entstehen am Porenboden bzw. am Übergang zwischen Aluminium und Aluminiumoxid durch einen Selbstorganisationsprozess Porenmulden mit nahezu perfekter hexagonaler Anordnung. Diese Oxidschicht wird durch chemisches Ätzen mit einem Gemisch aus 0,6 M  $H_3PO_4$  und 0,2 M  $H_2CrO_3$  bei 80 °C innerhalb von 2 h vollständig abgelöst (Abb. 3.2c).

Ausgehend von den verbleibenden hexagonal angeordneten Porenmulden wird die zweite, die Templatdicke bestimmende, Anodisierung unter gleichbleibenden Prozessparametern für 12 h durchgeführt (Abb. 3.2d). Die Anodisierung findet auf der gesamten Oberfläche

statt; das Porenwachstum hingegen nur in den Porenmulden. Das resultierende Aluminiumoxid hat eine weitreichende hexagonale Porenordnung mit einem Porendurchmesser von 30 nm und parallel verlaufenden Porenkanälen. Anschließend wird die verbleibende Al-Rückseite mit  $CuCl_2$ -Lösung abgelöst. Die dielektrische Barrierschicht wird mit 5%iger  $H_3PO_4$  bei 30 °C innerhalb von 30 bis 40 min vollständig entfernt (Abb. 3.2e). Der Durchmesser der Poren wird durch isotropes nasschemisches Ätzen mit 5%iger  $H_3PO_4$  innerhalb von 40 min von 30 nm auf ca. 70 nm geweitet.

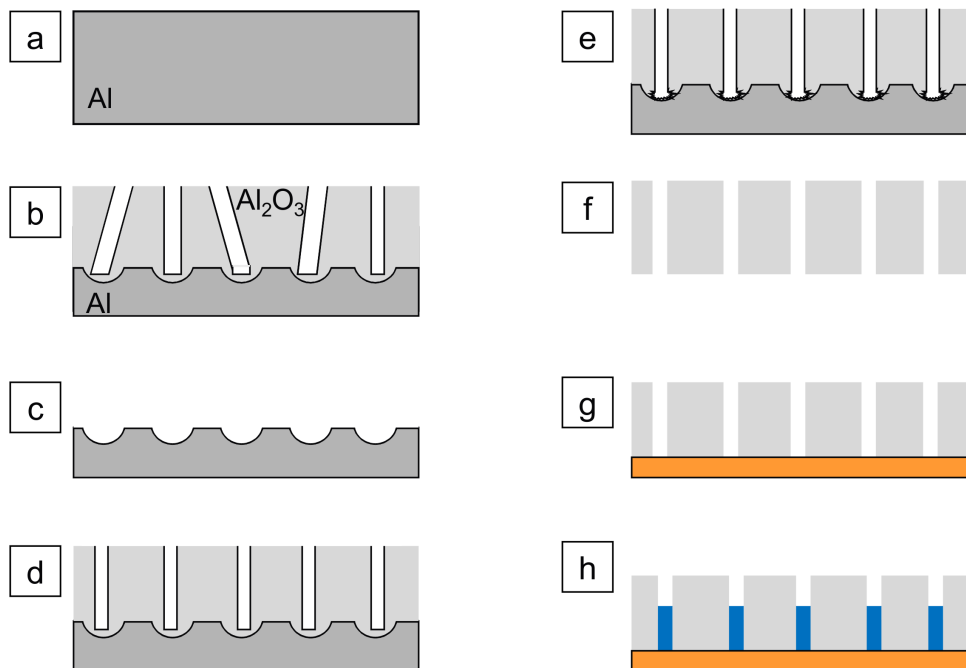


Abb. 3.2: Herstellung von doppelt anodisierten Aluminiumoxid-Templaten (AAO) [75–78]. (a) Al-Blech: gewalzt, rekristallisiert, hochrein und elektropoliert; (b) erste Anodisierung mit unregelmäßigen Poren im Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ); (c) Ablösen der  $Al_2O_3$ -Schicht mit verbleibenden hexagonal angeordneten Porenmulden im Al; (d) zweite Anodisierung mit resultierenden parallel verlaufenden, regelmäßig angeordneten Porenkanälen; (e) Ablösen der Al-Rückseite und Barrierschicht sowie Porenweiten; (f) freistehende AAO-Membran; (g) Versiegelung der Templatrückseite mit Arbeitselektrodenmaterial; (h) Füllung mit Nanodrähten. Prozessschritte (c) bis (e) nach [78].

So entsteht eine freistehende Membran mit einem Porennendurchmesser von 70 nm, einem Porenabstand von 110 nm und einer Membrandicke von zehn bis 35  $\mu m$  (Abb. 3.2f). In Abbildung 3.3 ist eine REM-Aufnahme der Bruchkante einer ungefüllten Membran gezeigt. Zu sehen sind im oberen Abschnitt die parallel verlaufenden Porenkanäle und im unteren Abschnitt die weitreichende hexagonale Porenanordnung.

Die Rückseite der Template wird mit einer 30 nm Au-Keimschicht als ersten elektrischen Kontakt bedampft und anschließend galvanostatisch mit 1  $\mu m$  Cu versiegelt und stabilisiert (Abb. 3.2g). Die Cu-Schicht reicht bis zu 200 nm in die Porenkanäle hinein und dient damit als Arbeitselektrode für die Drahtabscheidung. Die vorbehandelten AAO-Template werden

### 3 Probenpräparation und Charakterisierung

mit der aufgedampften Arbeitselektrode nach unten zwischen Dichtring und Unterplatte eingespannt, sodass eine Bottom-up-Prozessierung stattfinden kann (Abb. 3.2h). Um eine vollständige Füllung der AAO zu gewährleisten, werden die AAO-Template fünf Minuten vor Abscheidebeginn mit Elektrolyt benetzt.

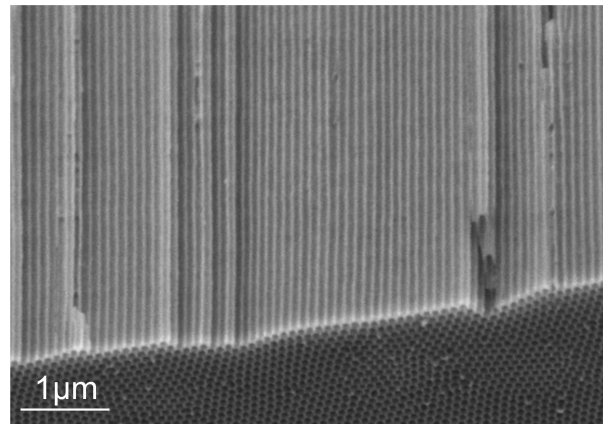


Abb. 3.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante einer ungefüllten AAO-Membran mit Oberflächen- und Querschnittsansicht.

### 3.3 Verwendete Elektrolyte und deren Herstellung

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Elektrolyte eingesetzt: Elektrolyt (A) enthält als Metallionenquellen Eisen(II)sulfat  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  und Galliumsulfat  $Ga_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ . Borsäure wird als pH-Puffer und Ascorbinsäure als Antioxidans für  $Fe^{2+}$  zugegeben. Zusätzlich zu den im Elektrolyt (A) enthaltenen Bestandteilen wird in Elektrolyt (B) Natriumcitrat ( $Na_3Cit$ ) als Komplexbildner für beide Metallionen verwendet. Die pH-Werte werden auf 1,5 und 3,0 nachträglich eingestellt. Die Konzentrationen der Elektrolytbestandteile sind in Tabelle 3.1 aufgeschlüsselt.

Tab. 3.1: Einwaagen für die zwei verwendeten Elektrolytsysteme: einfacher wässriger Elektrolyt (A) und komplexierter Elektrolyt (B).

$c(X)/M$	Elektrolyt A	Elektrolyt B
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,3	0,03
$Ga_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	0,06	0,06
$H_3BO_3$	0,5	0,5
$C_6H_8O_6$	0,04	0,04
$C_6H_5Na_3O_7$	-	0,15
pH	1,5	3,0

### 3.4 Elektrochemische Abscheide- und Untersuchungsmethoden

Die Herstellung der Elektrolyte erfolgt in festgelegter Reihenfolge um vollständiges Lösen bzw., im Fall des komplexierten Elektrolyten (B), eine erfolgreiche Komplexierung der Galliumionen zu gewährleisten. Zunächst werden Bor- und Ascorbinsäure zusammen in einem Maßkolben mit zweifach entionisiertem Wasser bis zur vollständigen Lösung mit einem Magnetrührer vermischt. Parallel wird das Galliumsulfat (Elektrolyt B: zusammen mit  $\text{Na}_3\text{Cit}$ ) in einem zusätzlichen Becherglas gelöst. Anschließend wird zur Borsäure-Ascorbinsäure-Lösung zunächst Eisensulfat und nach vollständiger Lösung die Galliumsulfat-(Natriumcitrat-)Lösung überführt. Der Maßkolben wird anschließend mit zweifach entionisiertem Wasser auf das herzustellende Gesamtvolumen aufgefüllt. Der pH-Wert unter Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1,5 (Elektrolyt A) bzw. mit 0,5M Natronlauge auf 3,0 (Elektrolyt B) eingestellt.

Da die im Elektrolyt enthaltenen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen eine hohe Reaktivität aufweisen und eine Oxidation zu  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zu erwarten ist, wird der einfache Elektrolyt (A) nur am Herstellungstag verwendet. Durch die Komplexierung der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen mit  $\text{Na}_3\text{Cit}$  und eine sorgfältige lichtgeschützte Lagerung kann der Elektrolyt (B) bis zu zwei Wochen genutzt werden.

### 3.4 Elektrochemische Abscheide- und Untersuchungsmethoden

Die Elektrochemie bietet verschiedene Methoden zur Charakterisierung der Abläufe während der Abscheidung. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Prozesscharakterisierung und Abscheidung werden im Folgenden erläutert.

#### 3.4.1 Stromdichte-Potentialkurven

Elektrochemische Systeme können mit potentiodynamischen Messmethoden, wie z.B. der Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven bzw. Zyklovoltammogrammen, charakterisiert werden. Dafür wird mit konstantem Vorschub in meist zyklischer Form der Potentialbereich zwischen einem Startpotential  $E_0$ , einem negativen Umkehrpotential  $E_{\text{Umkehr,neg}}$  und einem positiven Umkehrpotential  $E_{\text{Umkehr,pos}}$  abgefahren und die sich verändernde Stromdichte aufgezeichnet. Abbildung 3.4 zeigt in (a) ein beispielhaftes Zyklovoltammogramm sowie in (b) die zu erwartende Stromdichte-Potential-Kurve. Anhand der kathodischen bzw. anodischen Stromdichteteaks können Rückschlüsse auf die ablaufenden Elektrodenprozesse und deren Reversibilität gezogen werden. Die potentiodynamischen Untersuchungen werden mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s durchgeführt. Als Startpotential wird das OCP gewählt, das Umkehrpotential standardmäßig mit -1500 mV.

Im Verlauf der Elektrolytentwicklung werden Alterungsversuche durchgeführt. Dafür wurden täglich Stromdichte-Potential-Kurven bis zum einundzwanzigsten Tag der Lagerung (bei Raumtemperatur und licht geschützt) durchgeführt und Veränderungen im kathodi-

### 3 Probenpräparation und Charakterisierung

schen bzw. anodischen Stromdichteverlauf beurteilt. In einer weiteren Versuchsreihe wurden über einen Gesamtzeitraum von 24 h alle zwei Stunden Stromdichte-Potential-Kurven mit gleichbleibendem Versuchsaufbau aufgezeichnet und nach Veränderungen im Abscheidungsverhalten beurteilt.

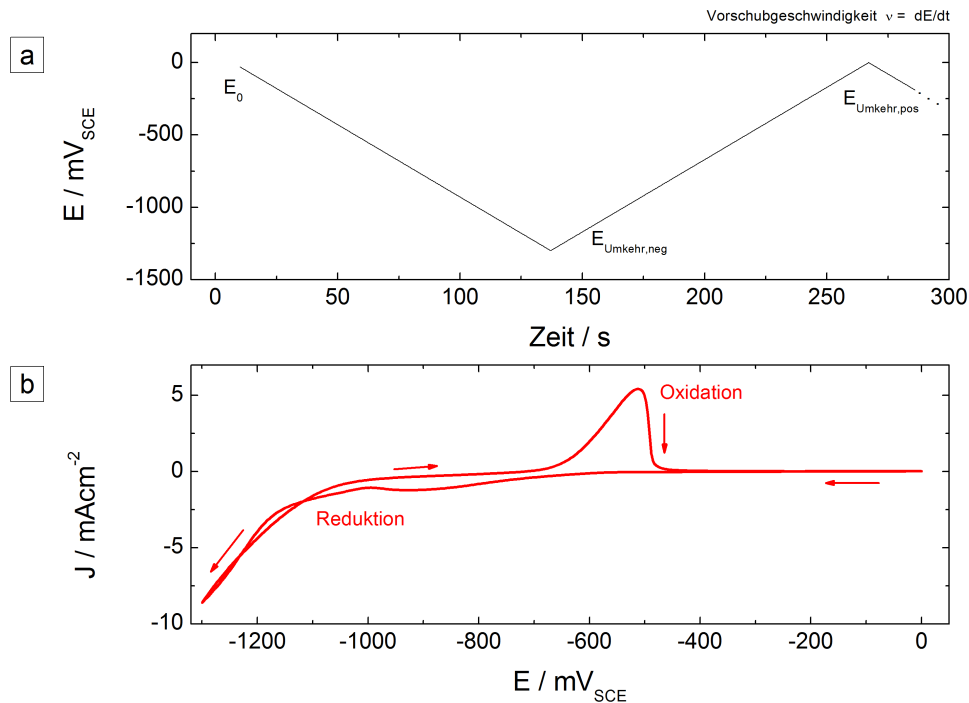


Abb. 3.4: Schematische Darstellung einer potentiodynamischen Messung: a) Potential-Zeit-Kurve für die Arbeitselektrode und b) Stromdichte-Potential-Kurve mit kathodischem (Reduktion) und anodischem Stromdichtepic (Oxidation).

#### 3.4.2 Abscheidemethoden

Eine elektrochemische Abscheidung kann galvanostatisch oder potentiostatisch durchgeführt werden. Beim galvanostatischen Verfahren fließt ein konstanter Strom ( $I = \text{konstant}$ ). Bei der potentiostatischen Abscheidung wird eine Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode vorgegeben ( $E = \text{konstant}$ ). In dieser Arbeit wird die potentiostatische Abscheidung zur Herstellung von Schichten und Nanodrähten genutzt. Dabei wird über eine definierte Zeit  $t$  ein festgelegtes Potential  $E_{SCE}$  angelegt und die Änderung der Stromdichte  $J$  über die Zeit gemessen. Abbildung 3.5a zeigt den schematischen Verlauf einer Potential-Zeit-Kurve. Der zu erwartende Stromdichteverlauf in Abb. 3.5b zeigt nach einer kurzen Initialisierungsphase, gekennzeichnet durch einen sprunghaften Anstieg der kathodischen Stromdichte (Oberflächenaktivierung und Keimbildungsprozesse), einen konstanten Verlauf.

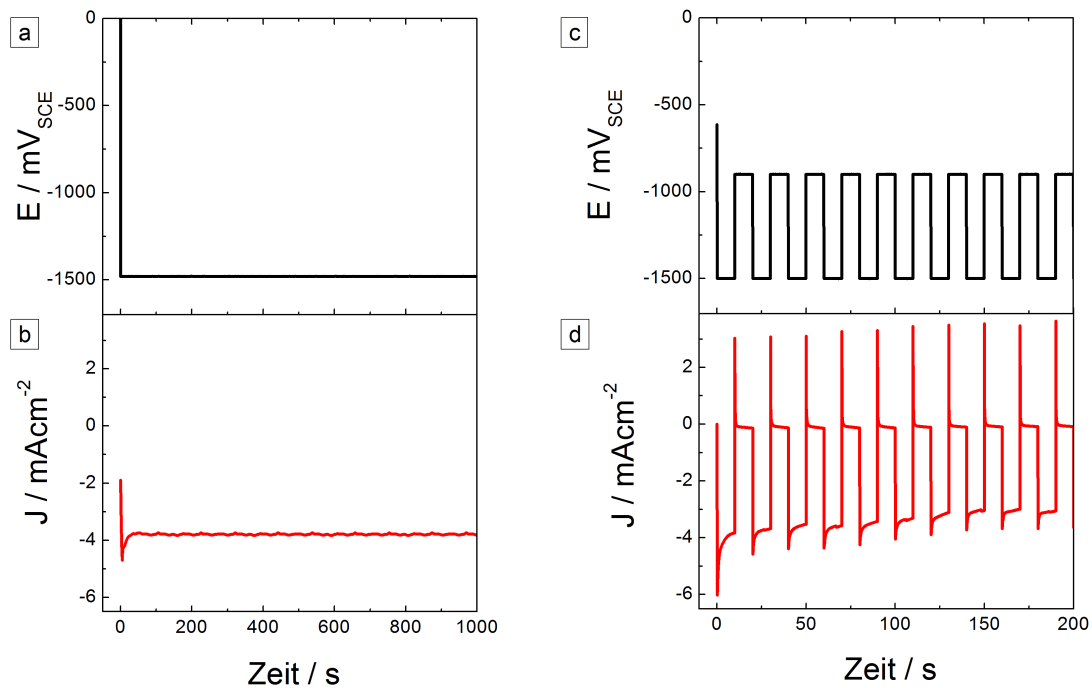


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der potentiostatischen Abscheidung mit (a) Potential-Zeit-Kurve und (b) dem zu erwartenden Stromdichteverlauf über der Zeit; sowie eine Abscheidung mit alternierenden Potentialen mit (c) dem angelegten Potentialregime und (d) dem zu erwartenden Stromdichteverlauf über der Zeit.

Bei der Abscheidung mit alternierenden Potentialen werden über einen gewissen Zeitraum konstante, aber unterschiedliche Potentiale  $E_1$  und  $E_2$  abwechselnd angelegt. Es ergibt sich ein rechteckiger Potential-Zeit-Verlauf, wie in Abbildung 3.5c schematisch dargestellt. Dieses Verfahren ist ähnlich einer gepulsten elektrochemischen Abscheidung, bei der mit verschiedenen starken Strompulsen gearbeitet wird (Pulsed Electrodeposition, PED, z.B. [42, 79]). Die Potentiale  $E_1$  und  $E_2$  werden so gewählt, dass im ersten Puls  $E_1$  die Metallabscheidung stattfindet („Abscheidepuls“); der zweite Puls  $E_2$  entsprechend so, dass weder Abscheide- noch Auflös Vorgänge stattfinden und der Elektrolyt relaxieren kann („Ruhepuls“).

### 3.4.3 Quarzmikrowaagemessung: in situ Analyse der Abscheidemechanismen

Quarzmikrowaagemessungen (Electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM) werden zur Charakterisierung von Elektrodenprozessen herangezogen. Die Quarzmikrowaage arbeitet mit einem Schwingquarz, dessen Oberfläche metallisch beschichtet ist und als Arbeitselektrode dient. Der Schwingquarz wird durch Anlegen einer Wechselspannung zur Schwingung mit einer charakteristischen Eigenfrequenz angeregt. Bei einer Massebelagerung der Oberfläche ändert sich diese Eigenfrequenz. Es werden Stromdichte-Potential-Kurven durchgeführt und insitu neben dem Stromdichteverlauf die Frequenzänderung des Schwingquarzes gemessen. Unter der Annahme, dass glatte und starre Schichten deponiert

### 3 Probenpräparation und Charakterisierung

werden, definiert die Sauerbrey-Gleichung [80] die Beziehung zwischen Frequenzänderung  $\Delta f$  und Masseänderung  $\Delta m$

$$\Delta m = -\frac{\Delta f * A}{c_f} \quad (3.1)$$

mit der Elektrodenfläche  $A$  und der Schichtwägemempfindlichkeit  $c_f$ , in der die Eigenfrequenz des Quarzes  $f_0$  sowie Dichte und Schermodul des Quarzes enthalten sind.

Die Ableitung der Masseänderung nach der Zeit ergibt die Masseänderungs- bzw. Abscheiderate  $\frac{dm}{dt}$ . Unter Zuhilfenahme der Faraday-Gesetze können die Teilstromdichten  $J_{Me}$  der Einzelelemente berechnet werden:

$$J_{Me} = -\frac{(dm/dt) * z * F}{M_{Me}} \quad (3.2)$$

mit der Anzahl  $z$  der verbrauchten Elektronen zur Reduzierung eines Ions (Wertigkeit), der Faraday-Konstante  $F = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$  und der molaren Masse des Metalls  $M_{Me}$ . Dies gilt nur unter der Annahme, dass reine Metallabscheidung ohne massenwirksame Nebenreaktionen stattfindet. Das Verhältnis von anodischer zu kathodischer Gesamtladungsmenge der Einzelmetallabscheidung  $Q_{Me}/Q_{gesamt}$  ist ein Maß für die Stromausbeute und dient der Unterscheidung von Metallabscheidung und Nebenreaktionen, wie Wasserstoffentwicklung. Voraussetzung ist dabei, dass das abgeschiedene Metall wieder vollständig aufgelöst wird.

Für eine Differenzierung zwischen metallischen und oxidischen Spezies kann die anodische Ladungsmenge herangezogen werden. Die Masse von metallischem Fe und Ga ist bestimmt durch die Ladungsmenge, die für deren elektrochemische Auflösung aufgewendet werden muss.

$$m_{Me} = \frac{Q_{Me} * M_{Me}}{z * F} \quad (3.3)$$

Die Stromausbeute der anodischen Auflösereaktion wird dabei mit 100% angenommen, da nur vorher abgeschiedenes Metall oxidiert werden kann.



### 3.4 Elektrochemische Abscheide- und Untersuchungsmethoden

Tab. 3.2: Parameter des Messaufbaus für Quarzmikrowaage-Messungen im Vergleich von zwei Messanlagen.

	Elektrolyt A	Elektrolyt B
$c_f/10^8 * \frac{Hz*cm^2}{g}$	2,188	1,805
Arbeitselektrode:		
$A/cm^2$	1,33	0,196
Beschichtung	200 nm Au	50 nm Au
Referenzelektrode	SCE	SCE
Gegenelektrode	Pt-Spirale	Pt-Blech
Stromquelle	modifizierte EQCM mit Potentiostat von Jaisle	Quarz Crystal Analyzer QCA 922 (SEIKO EG&G) mit Potentiostat von Biologic
Probenvolumen V/ml	10	10

Für die beiden Elektrolytsysteme werden zwei leicht unterschiedliche Versuchsanordnungen verwendet. Der schematische Versuchsaufbau entspricht dabei jeweils der elektrochemischen Zelle in Abbildung 3.1 mit Dreielektrodenanordnung, wobei als Arbeitselektrode der Schwingquarz mit einer Eigenfrequenz von ca. 10 MHz verwendet wird. Die Parameter sind in Tabelle 3.2 gegenübergestellt.

Als Startpotential wird das OCP, als Umkehrpotentiale  $E_{Umkehr,neg}$  -1500 bzw.  $E_{Umkehr,pos}$  0 mV<sub>SCE</sub> gewählt. Die Vorschubgeschwindigkeit wurde standardmäßig mit  $v = 10$  mV/s festgelegt. Höhere Geschwindigkeiten werden zur Beurteilung der Reaktionskinetik gewählt.

## 3.5 Charakterisierungsmethoden

Die Proben wurden hinsichtlich Gefüge, Struktur, Textur, Zusammensetzung und magnetischer Eigenschaften charakterisiert. Im Folgenden werden die dafür angewendeten Untersuchungsmethoden erläutert.

### 3.5.1 Morphologie und Zusammensetzung

Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Oberflächenbeschaffenheit und die Homogenität der Schichten sowie Drahteigenschaften wie Morphologie, Porenausfüllung und Drahtlänge werden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Hierbei wird die Probenoberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Bei der Wechselwirkung zwischen Probe und Elektronenstrahl werden unter anderem Sekundärelektronen (SE), Rückstreuielektronen (RE) und elementspezifische Röntgenstrahlen emittiert. Für hochauflösende Abbildungen wird ein HRREM Leo 1530 Gemini von Zeiss genutzt. Zur Abbildung der Probentopographie werden der Sekundärelektronen- (SE) und der InLens-Detektor verwendet. Der SE-Detektor befindet sich seitlich über der Probe. Bei geringer Beschleunigungsspannung erreicht man durch einen sogenannten InLens-Detektor, der oberhalb der Probe ringförmig im Inneren der Mikroskopsäule angebracht ist, sehr hohe Auflösungen. Der Arbeitsabstand wurde mit 3 bis 5 mm und die Beschleunigungsspannung angepasst an das jeweils zu untersuchenden Probensystem mit 20, 10 oder 5 kV gewählt.

Die integrale Zusammensetzung wird im REM mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) zerstörungsfrei bestimmt. Dazu wird eine Beschleunigungsspannung von 20 kV und ein Arbeitsabstand von 13 mm eingestellt. Die von der Probe emittierte elementspezifische Röntgenstrahlung wird vom seitlich über der Probe befindlichen EDX X-Flash Detektor aufgefangen. Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte mit der Software „Esprit“ von Bruker. Die Informationstiefe für EDX-Untersuchungen beträgt circa 1  $\mu\text{m}$ .

Querschnittspräparation

Mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (Focused Ion Beam, FIB) werden Schicht- und Membranquerschnitte präpariert und analysiert. Zur Präparation wird ein  $\text{Ga}^+$ -Ionenstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert und ein treppenförmiger Keil durch Sputtererosion abgetragen. Unter einem Kippwinkel von  $36^\circ$  können mit dem geräteinternen REM elektronenmikroskopische Aufnahmen des Schichtquerschnittes gemacht werden. So können Aussagen über Schichtdicke, Körnung, Einschlüsse und Zusammensetzung getroffen werden. Die Präparation und Messung von Schichtquerschnitten wurde von Frau K. Hennig

(IFW Dresden) an einer FIB 1540 XB Gemini von Zeiss durchgeführt.

Freistehende Lamellen für TEM-Untersuchungen wurden mit einem fokussierten Ga-Ionenstrahl (Focused Ion Beam, FIB, FEI FIB-Helios 600i) von Frau T. Sturm und Frau A. Pöhl angefertigt. Anschließend erfolgte die Nachdünnung der Lamelle, so dass sie  $\leq 100$  nm dick und für TEM-Durchstrahlungsexperimente transparent ist.

Da eine Implantation der zur FIB-Präparation verwendeten Galliumionen in die Fe-Ga-Matrix nicht ausgeschlossen werden kann, wurden Vergleichsproben klassisch präpariert. Hier wird die Probe durch mechanisches Polieren mit einem modifizierten Tripod bis zu einer Dicke von ca.  $10 \mu\text{m}$  gedünnt. Anschließend wird diese durch einen Ar-Ionenstrahl (Focused Ion Beam, FIB) bei niedrigem Winkel und niedriger Energie auf Dicken  $\leq 100$  nm nachgedünnt. Die hier untersuchten Proben wurden von Frau A. Pöhl hergestellt.

### Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der nanoskaligen Gefüge von Schichten und Nanodrähten werden Transmissionselektronenmikroskope (TEM) benutzt. Dabei wird eine sehr dünne, elektronentransparente Probe ( $\leq 100$  nm) in einer Hochvakuumkammer von einem fokussierten Elektronenstrahl durchleuchtet, abgetastet und elektronenoptisch auf einem fluoreszierenden Bildschirm oder einer CCD-Kamera (charge-coupled device) abgebildet. Zur Bildgebung tragen unterschiedliche Effekte bei. Der Massedickekontrast entsteht durch massedickeabhängige, unterschiedlich starke Streuung der Elektronen in der Probe. Ein Beugungskontrast entsteht in kristallinen Proben durch die unterschiedliche Verkippung der Kristallite relativ zum Elektronenstrahl. Es können Hellfeld- (Light Field, LF) und Dunkelfeld- (Dark Field, DF) Abbildungen durch die Verschiebung der Objektivaperturblende (Kontrastblende) durch wenig (HF) oder stark gestreute (DF) Elektronen erzeugt werden.

Ein in das TEM integriertes EDX-System (OXFORD-Detektor) erlaubt die Elementanalyse. Aufgrund der sehr dünnen Probe und des fein fokussierten Elektronenstrahls entsteht eine kleine Anregungsbirne, die zur Messung beiträgt. Besonders für die Sauerstoffbestimmung in den Drahtarrays ist dies von Vorteil, da der Sauerstoffanteil des umgebenden AAO-Templates weitgehend extrahiert werden kann.

Neben der klassischen Transmissionselektronenmikroskopie kam auch die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) zum Einsatz. Bei diesem Modus wird ein definierter Bildabschnitt von einem fein fokussierten Elektronenstrahl ( $< 1 \mu\text{m}$ ) abgetastet. STEM kombiniert mit EDX eignet sich sehr gut zur Elementanalyse, da aufgrund der geringen Probendicke Gebiete im nanoskaligen Bereich angeregt werden.

Zusätzlich kann mit dem im HRTEM *Titan*<sup>3</sup> integrierten abbildenden Energiefilter (Gatan vom Typ GIF Tridiem ER 865) der Energieverlust der beim Durchgang durch die Probe inelastisch gestreuten Elektronen analysiert werden. Damit können Elektronenenergie-

### 3 Probenpräparation und Charakterisierung

verlustspektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) und energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) durchgeführt werden. EELS erlaubt speziell für leichte Elemente wie C, N, O die Messung der Elementzusammensetzung und gibt Informationen über die chemische Umgebung in nanoskopischen Bereichen der Probe.

Die Untersuchungen wurden an einem TEM Technai T20 (200 kV, FEI, LaB<sub>6</sub>-Kathode) von Frau Ch. Damm sowie an einem C<sub>s</sub>-korrigierten HRTEM *Titan*<sup>3</sup> (80–300 kV, FEI) von Herr Dr. D. Pohl durchgeführt.

#### Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Aussagen über die Bindungszustände zwischen Fe-, Ga- und O-Atomen werden mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) erhalten. Hier wird der photoelektrische Effekt ausgenutzt. Bei Bestrahlung der Probe werden unter anderem freie Elektronen der inneren Schalen aus dem Festkörper gelöst. Die kinetische Energie dieser Primärelektronen entspricht dabei der Differenz aus der Energie der einfallenden Strahlung und der Bindungsenergie. Die Bindungsenergie ist dabei elementspezifisch. Aus ihr kann auf die Zusammensetzung und die Bindungszustände geschlossen werden. Die Informationstiefe beträgt wenige Nanometer. In Verbindung mit einem Sputterabtrag können Tiefenprofile erstellt werden. Die Messungen wurden von Herr Dr. S. Oswald an einer PHI 5600 CI-Anlage (Physical Electronics) mit nicht-chromatisierter Mg-K $\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Zur Erstellung der Tiefenprofile wurde mit einem Sputterabtrag mit 3,5 keV Ar<sup>+</sup>-Ionen und einer Sputterrate von 3 nm/min gearbeitet.

#### 3.5.2 Gefüge und Struktur

##### Röntgendiffraktometrie

Die integrale Struktur von Schichten und Drähten wird mittels Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) untersucht. Diese Methode erlaubt die qualitative und quantitative Analyse von Phasen und Phasengemischen. Weiterhin ist es möglich, Vorzugsorientierungen (Texturen) von Kristalliten in einem polykristallinen Material zu bestimmen. XRD-Messungen basieren auf der Beugung von Röntgenstrahlung an den räumlich periodisch angeordneten Netzebenen eines Kristalls. Die Bragg-Gleichung beschreibt die Bedingungen:

$$2d * \sin\theta = n * \lambda \quad (3.4)$$

Die Röntgenstrahlung wird nur dann unter dem Winkel  $\theta$  reflektiert, wenn die Strahlung bekannter Wellenlänge  $\lambda$  auf einen Kristall trifft, dessen Netzebenen den Abstand  $d$  haben. Zur konstruktiven Interferenz kommt es genau dann, wenn die Phasenverschiebung der Strahlen, die an zwei parallelen Netzebenen gebeugt werden, ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Durch den Vergleich der aufgenommenen Daten mit Datenbanken oder

berechneten Diffraktogrammen können die enthaltenen Verbindungen und deren Orientierung bestimmt werden. Die Messungen wurden in Bragg-Brentano-Geometrie ( $\theta - 2\theta$ ) in einem Diffraktometer der Firma Phillips PW 3400 mit  $\text{Co-K}_\alpha$  ( $\lambda = 0,1789 \text{ nm}$ ) Strahlung durchgeführt. Die Nanodrahtproben werden von der Oberseite des Templates untersucht.

### Transmissionselektronenmikroskopie

Unter Berücksichtigung der Bragg-Beziehung zur Beugung von Elektronenstrahlen an Netzebenen können auch im TEM Beugungsexperimente durchgeführt werden. Diese können großflächig für ganze Bildbereiche der Probe (Selected Area Diffraction, SAD) oder für einzelne, fokussierbare Kristalle (Nano Diffraction, ND) durchgeführt werden. So lassen sich Kristallstrukturen und Texturen bzw. die Vorzugsorientierungen der Probe lokal und mit geringer Wechselwirkung mit Substrat bzw. Templat bestimmen. Vor allem zur Phasenbetrachtung der Nanodrähte ist diese Methode vorteilhaft. Die Auswertung erfolgt mithilfe der Software ELDISCA [81].

Der Abstand der periodischen Netzebenen wird mithilfe von schneller Fourier-Transformation (Fast Fourier Transformation, FFT) aus hoch aufgelösten Bildern bestimmt.

### 3.5.3 Magnetische Charakterisierung

Zur magnetischen Charakterisierung wurden Hysteresekurven mit einer Feldstärke von bis zu drei Tesla mit einem supraleitenden Magneten (Quantum Design PPMS) mit VSM-Aufsatz (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) aufgenommen. Hierfür wird die Probe auf nichtmagnetische Probenhalter befestigt. Durch die Vibration der Probe im Magnetfeld wird durch die Veränderung des magnetischen Flusses eine Spannung induziert, die proportional zum magnetischen Moment der Probe ist und mittels Sekundärspulen gemessen wird. Die Feldänderungsgeschwindigkeit für Hystereseschleifen beträgt  $0,5 \text{ mT/s}$ . Alle Proben wurden sowohl mit senkrecht als auch mit parallel zur Schichtebene angelegtem Feld bei  $300 \text{ K}$  gemessen. Die Messdaten wurden hinsichtlich des Beitrags für Substrat- und Probenhalter korrigiert und auf Probenfläche beziehungsweise -volumen normiert.



## 4 Abscheidung aus einfachem wässrigen Elektrolyten

Ausgehend von einem einfachen wässrigen Elektrolyten wurde zunächst der Abscheidemechanismus untersucht. Anhand dieser Untersuchungen wurden ein geeignetes Abscheideverfahren für Fe-Ga-Legierungsschichten entwickelt und deren Abscheideparameter optimiert.

Die resultierenden Schichten werden hinsichtlich Zusammensetzung, Morphologie, Struktur, Textur und magnetischen Eigenschaften charakterisiert. Eine Übertragung der Abscheidebedingungen in Template mit einem Porendurchmesser zwischen 70 und 400 nm ist nur begrenzt möglich und wird in Kapitel 4.3 detailliert erörtert.

### 4.1 In-situ Charakterisierung der Abscheidemechanismen

Mittels Quarzmikrowaagemessungen werden die Abscheidemechanismen im verwendeten einfachen wässrigen Elektrolyten untersucht. Zum besseren Verständnis wird zuerst das Abscheideverhalten der Einzelelemente betrachtet. Anschließend werden die Prozesse im Zweielementsystem gesondert analysiert.

#### 4.1.1 Abscheidung von elementarem Eisen

In Abbildung 4.1 sind in (a) die gemessenen Stromdichte- und Frequenzänderungen sowie in (b) die daraus berechnete Abscheiderate  $(dm/dt)_{exp}$  während einer potentiodynamischen Messung für den Eisenelektrolyten (0,3 M FeSO<sub>4</sub> + 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0,04 M C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, pH 1,5) gezeigt. Zusätzlich ist in Abbildung 4.1b auf der rechten y-Achse die Teilstromdichte der Eisenreduktion  $J_{Fe}$  ( $Fe^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe$ ) gegeben.

Bei negativer Polarisierung wird ab -600 mV eine Änderung der Stromdichte gemessen (Abb. 4.1a, rote Kurve). Da es bis zu einem Wert von -1100 mV keine zugehörige Änderung der Frequenz (Abb. 4.1a, schwarze Kurve) oder Abscheiderate (Abb. 4.1b) gibt, kann diese Stromdichte der Reduktion von  $H_3O^{+}$  und damit der Wasserstoffentwicklung zugeordnet werden (I). Der weitere Anstieg der Stromdichte korreliert ab -1100 mV mit einer Frequenzänderung sowie mit dem positiven Verlauf der Abscheiderate (II). In diesem Potentialbereich kann die Eisenabscheidung stattfinden.

#### 4 Abscheidung aus einfachem wässrigen Elektrolyten

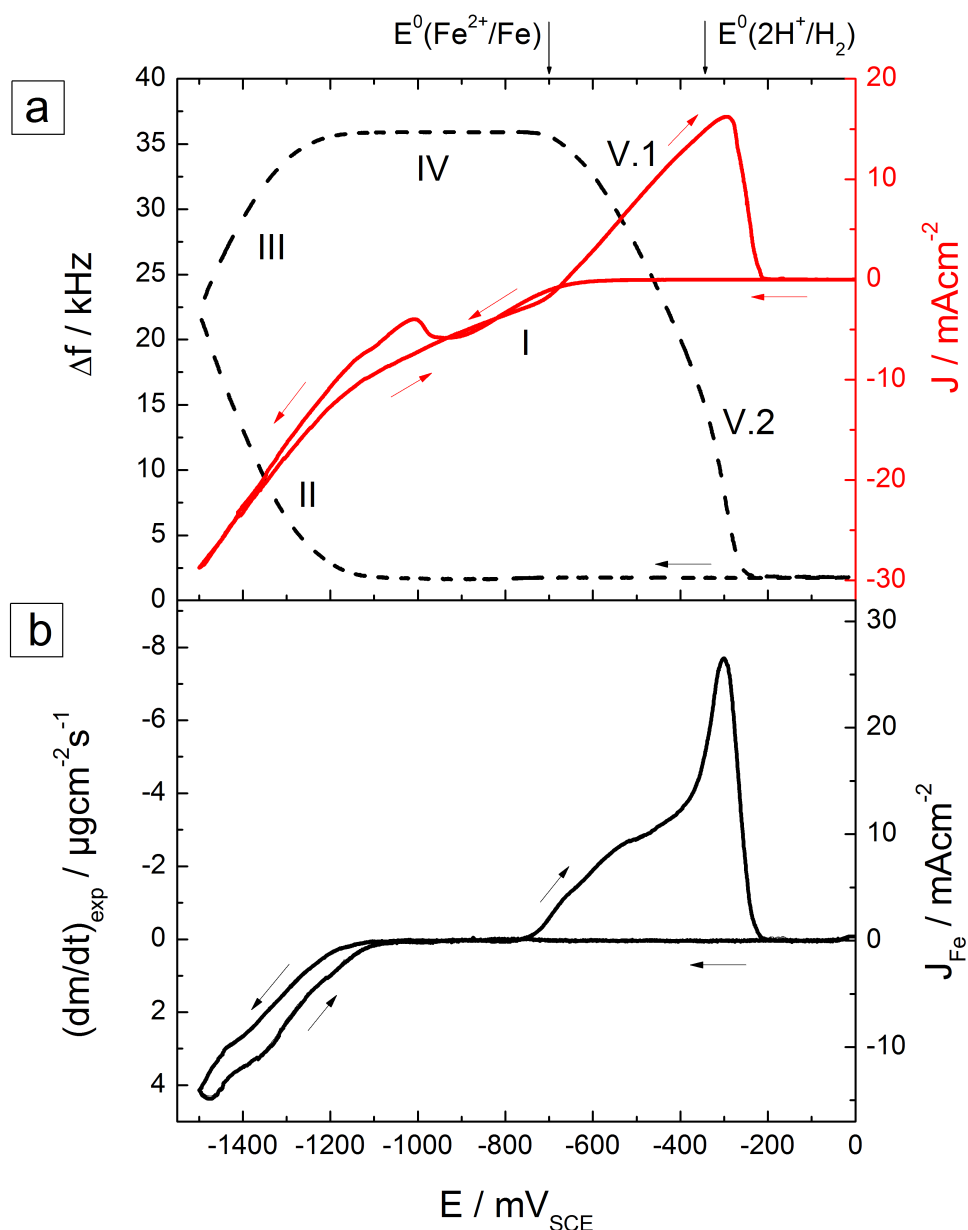


Abb. 4.1: Ergebnisse der Quarz-Mikrowaage-Messungen im Fe-Elektrolyt. (a) Stromdichte-Spannungs-Kurve (rote, durchgezogene Linie) und Frequenzänderung (schwarze, gestrichelte Linie); (b) Abscheiderate  $(dm/dt)_{\text{exp}}$  über Potentialverlauf, links; Teilstromdichte der Fe-Abscheidung  $J_{\text{Fe}}$ , rechts. Vorschubrate 10 mV/s, Umkehrpotential  $E_{\text{Umkehr.neg}} - 1500 \text{ mV}$ .

Nach Umkehrung des Potentialvorschubs kann der kontinuierliche Stromdichteanstieg in drei Schritte eingeteilt werden. Parallel zum Anstieg von  $J(E)$  steigt im Bereich zwischen -1500 und -1120 mV die zugehörige Frequenz an, was einer weiteren Massezunahme entspricht (III). Von -1120 bis -750 mV bleibt  $\Delta f$  konstant (IV), es findet keine weitere Massezunahme statt. Der Stromanstieg im Potentialbereich positiver als -750 mV geht einher mit einer sinkenden  $\Delta f$  und einem Wechsel der  $(dm/dt)_{\text{exp}}$ -Werte zu negativen Vorzeichen. Ab -750 mV wird also die vorher abgeschiedene Masse wieder aufgelöst. Die Auflösung



## 4.1 In-situ Charakterisierung der Abscheidemechanismen

beginnt unter kathodischen Strombedingungen (V.1). Erst ab  $-660\text{ mV}$  ist der Übergang der Stromdichte in den anodischen Bereich zu verzeichnen. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass es im ersten Bereich zwischen  $-750$  und  $-660\text{ mV}$  zu einer chemischen Auflösung kommt. Demnach wäre ein Teil der abgeschiedenen Masse Eisenhydroxid, das unter kathodischen Bedingungen wieder in Lösung gehen kann (siehe Pourbaix-Diagramm:  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \longleftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ , Abb. 2.2a [58]).

Im weiteren Kurvenverlauf ist die starke Stromdichteänderung unter anodischen Bedingungen (V.2) ein Indiz für eine elektrochemische Eisenoxidation. Dies wird durch den Rückgang in der  $\Delta f$ -Kurve und durch den negativen Verlauf der Abscheiderate deutlich. Eine kleine Änderung des  $\Delta f$ -Anstiegs und die daraus resultierende Schulter im  $(dm/dt)_{exp}$ -Verlauf bei etwa  $-500\text{ mV}$  deuten an, dass es sich bei der Auflösung um einen zweistufigen Prozess handelt. Das Korrosionsverhalten von Eisen unter anodischen Bedingungen in schwach konzentrierten sauren Lösungen gibt dabei Hinweise auf die Vorgänge an der Elektrodenoberfläche und der daraus resultierenden Stromdichteänderung [82–84].

Mit dem Übergang in den anodischen Bereich wird die Eisenschicht sehr schnell aufgelöst und eine große Menge positiv geladener  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen liegt nahe der Elektrodenoberfläche vor. Die Akkumulation dieser positiven Ladungsträger bewirkt eine Elektromigration von  $\text{H}^+$ -Ionen von der Elektrodenoberfläche weg. Der pH-Wert des Elektrolyten steigt lokal an und es wird temporär eine schützende Passivschicht gebildet. Es werden kaum neue  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen von der Elektrode freigesetzt. Im Potentialbereich ab  $-530\text{ mV}$  ist dieses Verhalten der verringerten Abscheiderate  $(dm/dt)_{exp}$  (Abb. 4.1b) zuzuordnen. Im weiteren Potentialverlauf diffundieren die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen von der Elektrode weg und  $\text{H}^+$ -Ionen können zur Oberfläche zurück diffundieren. Dadurch sinkt der pH-Wert der Lösung an der Grenzfläche und bewirkt die Auflösung der Oxidschicht. Die so freigesetzte verbliebene Eisenschicht wird nahezu schlagartig aufgelöst und verursacht den beobachteten sehr steilen  $(dm/dt)_{exp}$ -Verlauf.

Eine Unterscheidung von Metallabscheidung und Nebenreaktionen kann mithilfe der Stromausbeute getroffen werden. Die Stromausbeute wird aus dem Verhältnis von anodischer und kathodischer Ladungsmenge  $Q_{ox}/Q_{red}$  aus der Strom-Spannungskurve (siehe rote Kurve, Abb. 4.1) berechnet. Für dieses Experiment beträgt die Stromausbeute für die Eisenabscheidung 22%. Demnach fließen fast 80% des verbrauchten Stroms in Nebenreaktionen wie die Wasserstoffentwicklung. Die freigesetzten  $\text{OH}^-$  führen zu einer starken pH-Wert-Erhöhung, sodass ab einem lokalen  $\text{pH} > 6,5$  Eisenhydroxide gebildet ( $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2$ ) und in die metallische Schicht eingebunden werden [58]. Eine Abschätzung, wie groß der Anteil der eingebundenen Hydroxide ist, kann über das Masseverhältnis  $m_{\text{Fe}}/m_{\text{gesamt}}$  getroffen werden. Die gesamte abgeschiedene Masse, also die Summe aus metallischem Eisen plus Eisenhydroxide, wird aus der Frequenzänderung mithilfe der Sauerbrey-Gleichung 3.1 berechnet. Den Anteil des metallischen Eisens erhält man aus

## 4 Abscheidung aus einfachem wässrigen Elektrolyten

der Ladungsmenge  $Q_{Fe}$ , die zur Oxidation des abgeschiedenen Materials benötigt wird:  $Q_{Fe} = Q_{ox} = \frac{m_{Fe} * z * F}{M_{Fe}}$  (Faraday-Gesetz, Gleichung 2.5;  $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$ ). In diesem Fall wird die Stromausbeute als 100% angenommen, da nur vorher reduziertes Material elektrochemisch oxidiert werden kann. Der metallische Fe-Anteil wird damit zu 56% bestimmt. Bei dieser Berechnung ist zu beachten, dass der Beginn der Eisenauflösung wahrscheinlich von kathodischer Wasserstoffentwicklung überlagert ist. Wenn die partielle kathodische Stromdichte für die Wasserstoffentwicklung die anodische Stromdichte der Eisenauflösung übersteigt, kann die Gesamtstromdichte kathodisch sein. Eine genaue Bestimmung des Beginns der Eisenauflösung ist demnach schwierig. Bei -700 mV kann in der Stromdichtekurve ein Knick (Abb. 4.1a, rote Kurve) passend zum Beginn der Frequenzreduzierung (Abb. 4.1a, schwarze Kurve) beobachtet werden. Wenn dieser Punkt als Beginn der Eisenauflösung definiert wird, steigt der berechnete Anteil metallischen Eisens auf 64%. Dieser Wert ist nach wie vor vergleichsweise gering, kann allerdings nicht als Qualitätsmerkmal für potentiostatische Abscheidungsprozesse herangezogen werden, da der Masseanteil auf eine Abscheidung bei kontinuierlich verändertem Potential bezogen ist. Die Auflösung vorher deponierter Hydroxide findet chemisch statt, wenn der pH-Wert bei negativer Polarisierung regeneriert wird.

Der Strom-Spannungsverlauf und die Stromausbeute des hier ausgewerteten Experiments ist vergleichbar mit anderen Veröffentlichungen zur Eisenabscheidung aus einfachen Elektrolyten [61, 85]. Unterschiede sind zurückzuführen auf den gewählten pH-Bereich, die Ionenkonzentration und die enthaltenen Additive.

### 4.1.2 Abscheidung von elementarem Gallium

In Abbildung 4.2 sind in (a) die gemessene Stromdichte- und Frequenzänderung sowie in (b) die daraus berechnete Abscheiderate  $(dm/dt)_{exp}$  während einer potentiodynamischen Messung über den Potentialverlauf für den einfachen Galliumelektrolyten (0,06 M  $Ga_2(SO_4)_3 + 0,5 M H_3BO_3 + 0,04 M C_6H_8O_6$  mit pH 1,5) gegeben. Zusätzlich ist in Abbildung 4.2b auf der rechten y-Achse die Teilstromdichte  $J_{Ga}$  ( $Ga^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ga$ ) der Galliumreduktion aufgetragen.

Zum besseren Vergleich mit dem Verhalten bei der Eisenabscheidung sind die Kurven in der gleichen Skalierung aufgetragen. Damit wird deutlich, dass die Strom- und Frequenzänderungen wesentlich geringer sind. Der Einfluss des Rauschens auf das Messsignal ist stärker. Schwankungen im Potentialbereich zwischen -500 und -1000 mV sind auf Messungenauigkeiten und die Nähe der Empfindlichkeitsgrenze der EQCM zurückzuführen. Daher ist die  $(dm/dt)_{exp}$ -Kurve für eine bessere Übersichtlichkeit erst ab -1100 mV aufgetragen.

Bei negativer Polarisierung steigt die kathodische Stromdichte (Abb. 4.2a, rote Kurve),

#### 4.1 In-situ Charakterisierung der Abscheidemechanismen

beginnend bei  $-500$  bis  $-1130$  mV, ohne Frequenz- oder Abscheideratenänderung kontinuierlich an (I). Im Vergleich zur Eisenabscheidung ist im Bereich zwischen  $-600$  und  $-1000$  mV ein geringerer Stromfluss ersichtlich. Dies deutet darauf hin, dass in Gegenwart von  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen die Protonenreduktion unterdrückt wird. Ein solches Verhalten wurde von Lai u.a. beobachtet und diskutiert [86]. Die aufgezeichnete Frequenzänderung ist aufgrund der geringen Galliumionenkonzentration im Vergleich zum Eisen eine Größenordnung geringer (II).

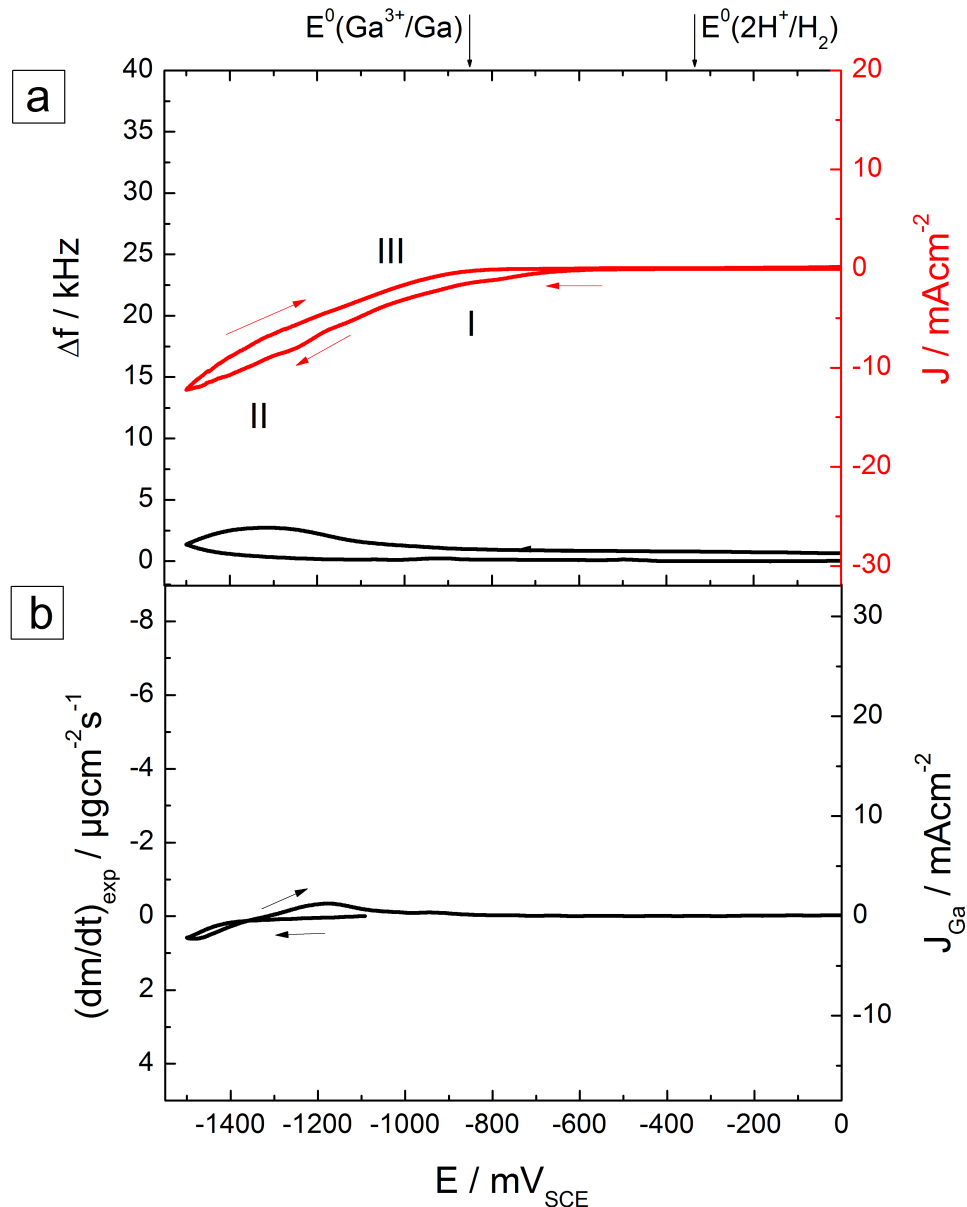
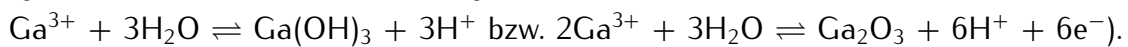


Abb. 4.2: Ergebnisse der Quarz-Mikrowaage-Messung im Ga-Elektrolyt. (a) Stromdichte-Spannungs-Kurve (rote, durchgezogene Linie) und Frequenzänderung (schwarze, gestrichelte Linie); (b) Abscheiderate  $(dm/dt)_{\text{exp}}$  über Potentialverlauf, links; Teilstromdichte der Ga-Abscheidung  $J_{\text{Ga}}$ , rechts. Vorschubrate  $10 \text{ mV/s}$ , Umkehrpotential  $E_{\text{Umkehr.neg}} - 1500 \text{ mV}$ .

#### 4 Abscheidung aus einfachem wässrigen Elektrolyten

Nach Umkehrung des Potentialvorschubs bei  $E_{Umkehr.neg} = -1500 \text{ mV}$  steigt  $\Delta f$  bis  $-1310 \text{ mV}$  weiter an, um anschließend ohne Stabilitätsplateau sofort verringert zu werden (III). Dabei erreicht die  $\Delta f$ -Kurve bis  $0 \text{ mV}$  nicht ihren Ausgangswert, sodass von auf der Oberfläche verbleibendem Material ausgegangen werden kann. Die Herkunft und Charakteristik dieser Oberflächenbelegung konnte aufgrund der geringen Menge nicht geklärt werden. Denkbar wäre, dass eine Gallium(hydroxid)-Schicht reduziert wird, passiviert und dadurch gegen eine elektrochemische Oxidation stabil ist und auf dem Quarz zurück bleibt.

Dennoch nimmt die Frequenzkurve bis zu einem Potential von  $-800 \text{ mV}$  um zwei Drittel ab. Dies und vor allem das vollständige Fehlen eines anodischen Stroms (Abb. 4.2, rote Kurve) deuten darauf hin, dass das hier beobachtete Abscheide- und Auflöseverhalten zu einem Teil chemischen Reaktionen mit Ausfällung und Auflösung von Gallium(hydr)oxiden zuzuordnen ist. Die pH-Wertänderung bei negativer Polarisierung verursacht die Hydrolyse der Galliumionen im Elektrolyten:



Diese fallen auf dem horizontal angeordneten Substrat aus und verursachen eine Massezunahme. Im Rücklauf relaxiert der pH-Wert durch die stetig geringer werdende Protonenreduktion, sodass die (Hydr)Oxide wieder in Lösung gehen, was wiederum eine teilweise Masseabnahme verursacht.

Vorversuche zeigen, dass mit dem hier verwendeten Versuchsaufbau bis zu einem Potential von  $-1500 \text{ mV}$  keine potentiostatische Herstellung von stabilen metallischen Galliumschichten möglich ist (Diplomarbeit D. Iselt [16]). Eine Schicht gilt dann als stabil, wenn sich diese nach Abschalten des Potentials nicht auflöst und zerstörungsfrei aus dem Elektrolyten entfernt werden kann. Durch das Anlegen eines höheren Abscheidepotentials können ab  $-1800 \text{ mV}$  beständige Galliumschichten präpariert werden [16]. Dies wird auch durch die einzige bisher veröffentlichte Arbeit zur Galliumabscheidung aus wässrigem Elektrolyten bestätigt [70].

## 4.1.3 Fe-Ga-Koabscheidung

Abbildung 4.3 verdeutlicht das Abscheideverhalten des Gesamtelektrolyten mit 0,3 M FeSO<sub>4</sub>, 0,06 M Ga<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> und 0,04 M C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> bei pH 1,5. Auch hier sind in (a) die direkt gemessene Stromdichte  $J$ , die Frequenzänderung  $\Delta f$  sowie in (b) die berechnete Abscheiderate  $(dm/dt)_{exp}$  über den Potentialverlauf dargestellt.

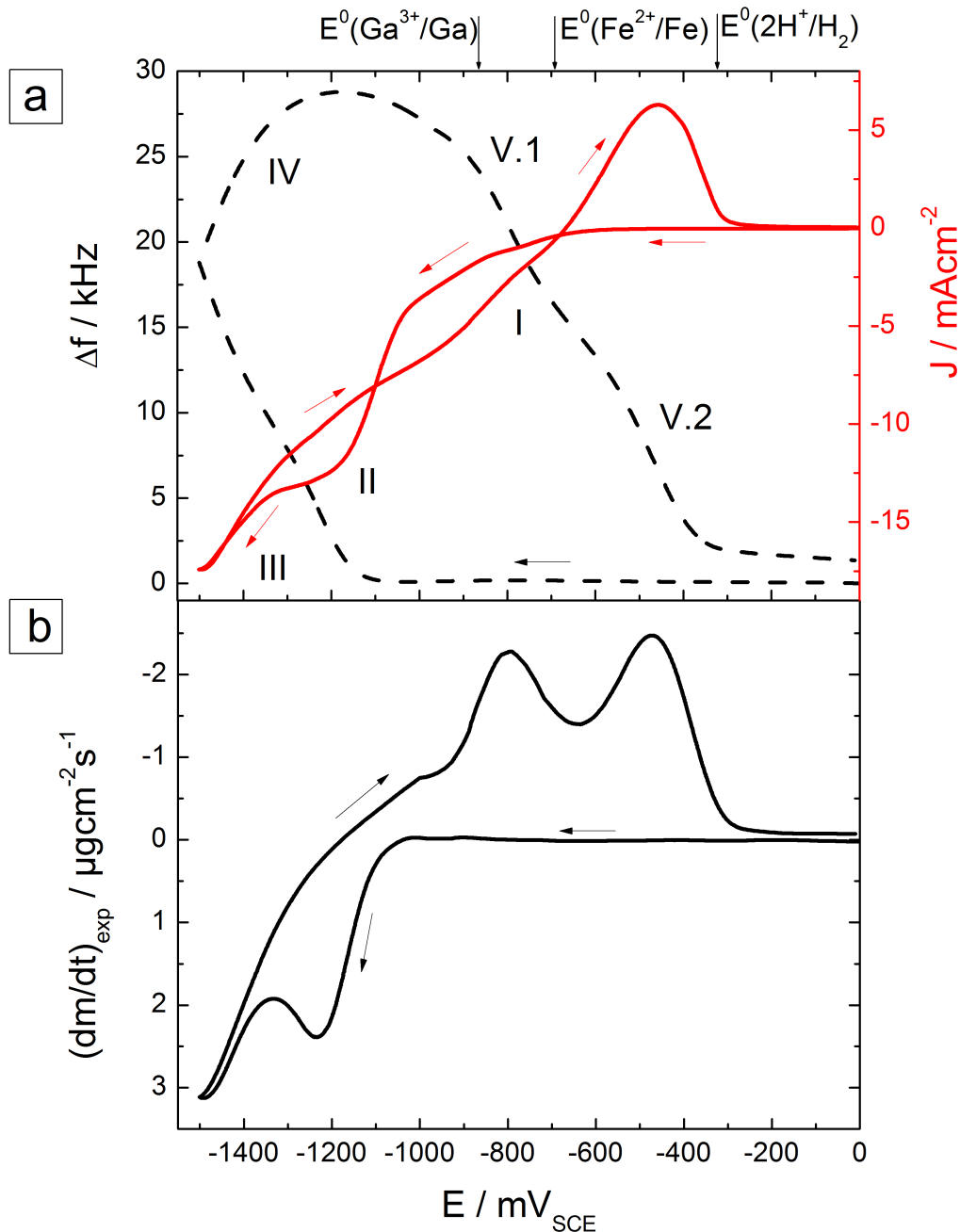


Abb. 4.3: Ergebnisse der Quarz-Mikrowaage-Messung im Fe-Ga-Elektrolyt. (a) Stromdichte-Spannungs-Kurve (rote, durchgezogene Linie) und Frequenzänderung (schwarze, gestrichelte Linie); (b) Abscheiderate über Potentialverlauf. Vorschubrate 10 mV/s, Umkehrpotential  $E_{Umkehr.neg}$  -1500 mV.

#### 4 Abscheidung aus einfachem wässrigen Elektrolyten

Die Auswertung des Stromdichteverlaufs bei Polarisierung in kathodischer Richtung (rote Kurve, Abbildung 4.3a) zeigt die erste Änderung ab  $-500\text{ mV}$ , wie es bereits im Gallium-elektrolyten beobachtet wurde. Zwischen  $-500$  und  $-1000\text{ mV}$  ist der Stromdichteanstieg gering, eine Frequenzänderung ist nicht zu beobachten. Hier wird nur Wasserstoff reduziert (I). Es folgt ein starker Stromdichteanstieg mit gleichzeitiger starker Frequenzänderung. Ab  $-1230\text{ mV}$  bildet sich ein Plateau mit annähernd kontinuierlichem Stromverlauf aus, was einem lokalen Maximum der Abscheiderate zugeordnet werden kann. Diese Beobachtungen wurden in den Experimenten für den reinen Eisen- oder Galliumelektrolyten nicht gemacht, was hier die Bildung einer Legierung vermuten lässt. Dies wird durch den zweistufigen Verlauf der  $dm/dt_{exp}$ -Kurve bestätigt. Unterhalb von  $-1330\text{ mV}$  ist die kathodische Stromdichte erhöht und die Frequenzänderung nimmt weiter zu. Die gesonderte Betrachtung von  $\Delta f$  zeigt, dass im Fall der Einstoffsysteme eine erste Änderung ab  $-1200\text{ mV}$  aufgezeichnet wird. Im Zweistoffsystem Fe-Ga ist dieser Wert positiver. Dieses Verhalten ist charakteristisch für induzierte Koabscheideprozesse und wurde bereits von z.B. Reddy u.a. beschrieben [71].

Nach Umkehren des Potentials steigt die Stromdichte an und die abgeschiedene Masse nimmt zunächst bis  $-1170\text{ mV}$  weiter zu (IV). Dieses Potential ist positiver als im Fall des Galliumelektrolyten (Abb. 4.2), und vergleichbar mit dem Wert des Eisenelektrolyten (Abb. 4.1). Anschließend wird – ohne den im Fe-System beobachteten Stabilitätsbereich – sofort eine Verringerung von  $\Delta f$  aufgezeichnet. Die zuvor deponierte Masse wird aufgelöst (V). Der darauf folgende Frequenzverlauf weist eine Schulter bei circa  $-650\text{ mV}$  auf. Dieses zweistufige Verhalten wird in der  $(dm/dt)_{exp}$ -Kurve noch besser ersichtlich, in der zwei lokale Maxima auftreten, die deutlich voneinander unterschieden werden können. Das erste bei  $-800\text{ mV}$  (V.1) tritt unter kathodischer Stromdichte auf, sodass es sich hierbei um eine chemische Auflösung (durch pH-Ausgleich) von zum Beispiel Hydroxiden handelt. Der Übergang von kathodischen zu anodischen Strombedingungen kann mit  $-660\text{ mV}$  ausgelesen werden und ist damit im selben Potentialbereich wie bei der Eisenabscheidung. Das zweite Maximum bei  $-460\text{ mV}$  (V.2) verläuft parallel zum anodischen Strommaximum, sodass dieser Prozess der elektrochemischen Oxidation von metallischem Material zugeordnet werden kann. Im Verlauf der Frequenzabnahme wird deutlich, dass sowohl die anodische Stromdichte als auch die dazugehörige Frequenzänderung sehr viel kleiner sind als im Fall des reinen Fe-Elektrolyten. Die insgesamt abgeschiedene Masse hingegen bleibt in etwa vergleichbar. Das verstärkt die Vermutung, dass die Auflösung zweistufig ist. Eine Unterteilung in chemische Auflösung und elektrochemische Oxidation ist naheliegend.

Die weitere Betrachtung der  $\Delta f$ -Kurve macht deutlich, dass im aufgezeichneten Messbereich nicht das gesamte Material vom Quarz abgelöst wird. Das verbleibende Material ist demnach wie im Falle der Galliumabscheidung sehr stabil und benötigt entweder mehr Zeit zur chemischen Auflösung oder ein höheres Potential ( $\geq 0\text{ mV}$ ) zur Oxidation.

Eine erste Hinweis auf die abgeschiedenen Spezies wurde mithilfe von Stromdichte-Potential-Kurven mit unterschiedlichen Umkehrpotentialen gefunden. In Abbildung 4.4 sind die Stromdichte  $J(E)$  (a) und  $(dm/dt)_{exp}(E)$  (b) für die Umkehrpotentiale  $E_{Umkehr.neg}$  -1500 und -1300 mV bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s gezeigt.

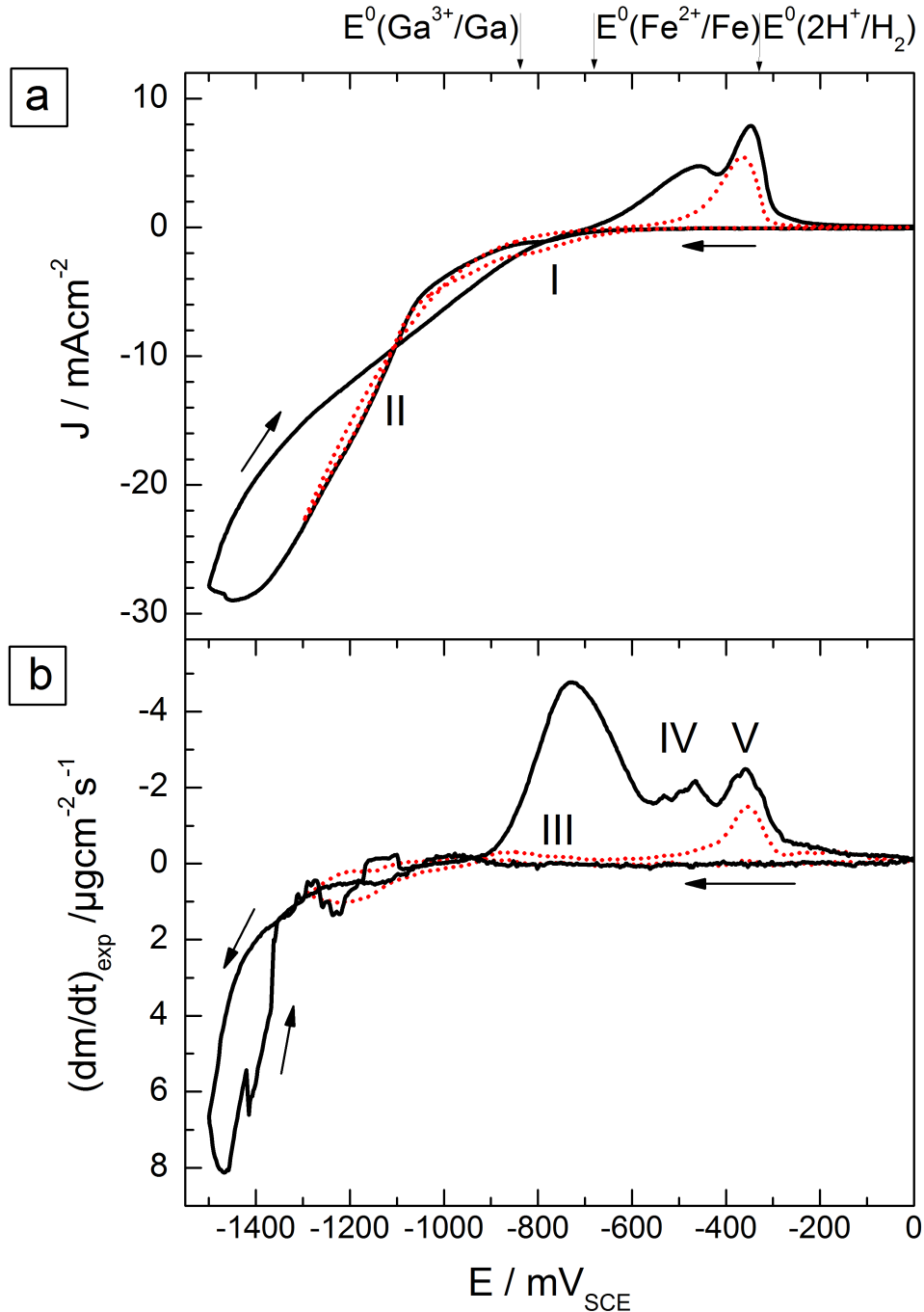


Abb. 4.4: Ergebnisse der Quarz-Mikrowaage-Messungen in Fe-Ga-Elektrolyt mit unterschiedlichen Umkehrpotentialen. (a) Stromdichte-Potential-Kurven und (b)  $(dm/dt)_{exp}(E)$  für die Umkehrpotentiale  $E_{Umkehr.neg} = -1300$  mV (rote, gestrichelte Linie) und  $-1500$  mV (schwarze, durchgezogene Linie); jeweils bei einer Vorschubrate von 50 mV/s.

#### 4 Abscheidung aus einfachem wässrigen Elektrolyten

Bei Polarisierung in kathodischer Richtung steigt die Stromdichte  $J(E)$  in beiden Experimenten ab  $-570$  mV zunächst ohne zugehörige Änderung der Abscheiderate langsam an (I). Ab  $-1050$  mV nimmt die Steigung von  $J(E)$  zu und eine Änderung der Abscheiderate kann abgelesen werden (II). Im Versuch mit einem Umkehrpotential von  $-1500$  mV nimmt die Abscheiderate ab  $-1350$  mV drastisch zu. Nach dem Erreichen des Umkehrpotentials sind im Bereich der Auflösung jeweils unterschiedliche Maxima im  $(dm/dt)_{exp}(E)$ -Verlauf erkennbar. Für das Umkehrpotential von  $-1300$  mV (rote Linie) sind bei  $-850$  mV (III) eine Andeutung eines Auflöseprozesses unter kathodischer Stromdichte sowie bei  $-350$  mV (V) ein deutliches Maximum unter anodischer Stromdichte mit zugehörigem Stromdichtemaximum zu finden. Wird die Polarisierung erst bei  $-1500$  mV umgekehrt, werden drei lokale Maxima von  $(dm/dt)_{exp}(E)$  aufgezeichnet. Das erste und dominierende bei  $-730$  mV (III) findet wie im zuvor beschriebenen Versuch unter kathodischer Stromdichte statt. In beiden Fällen geht hier durch die Relaxation des pH-Werts der chemisch lösliche Anteil, vornehmlich Oxide und Hydroxide, der vorher deponierten Masse wieder in Lösung. Aufgrund der großen Differenz dieser  $(dm/dt)_{exp}$ -Maxima kann davon ausgegangen werden, dass der Großteil der Hydroxide zwischen  $-1300$  und  $-1500$  mV gebildet wird. Die zwei folgenden Maxima bei  $-460$  mV (IV) und  $-360$  mV (V) korrespondieren mit den beiden anodischen Maxima der  $J(E)$ -Kurve. Hier findet eine elektrochemische Oxidation in zwei Stufen statt. Zusammenfassend kann das Abscheideverhalten wie folgt beschrieben werden: (1) Die Elektrodenprozesse werden aufgrund des geringen Ausgangs-pH-Wertes und der hohen Überspannung von der Protonenreduktion (und Wasserzersetzung) dominiert. (2) Gebildete Wasserstoffblasen haften an der Elektrodenoberfläche und verringern die aktive Oberfläche. Es wird keine Massezunahme gemessen. (3) Der steigende pH-Wert im Bereich der Elektrodenoberfläche führt bei Erreichen des jeweils kritischen pH-Wertes (Fe: 6,5; Ga: 2,6) zur Bildung und Ausfällung von Hydroxiden. Im Rücklauf wird der pH-Wert durch die immer geringer werdende Wasserstoffentwicklung und die Pufferwirkung der Borsäure kompensiert und Hydroxide werden chemisch aufgelöst. (4) Der Großteil der Hydroxide wird in diesem Versuch mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $50$  mV/s im Bereich zwischen  $-1300$  und  $-1500$  mV gebildet. (5) Bei Erreichen der nötigen Überspannung werden metallische Fe, Ga und/oder Fe-Ga-Phasen elektrochemisch reduziert. Die Phasen sind unterschiedlich edel, da deren Oxidation bei klar unterscheidbaren Potentialen stattfindet. Die edlere Phase, aufgelöst bei  $-360$  mV (V), wird bei  $-1300$  mV oder positiver abgeschieden. Vergleicht man diesen Wert mit der reinen Eisenabscheidung, kann diese Phase Fe zugeordnet werden. Bei  $-460$  mV (IV) wird die zweite Phase elektrochemisch oxidiert, die nur im Bereich zwischen  $-1300$  und  $-1500$  mV gebildet wird. Zur weiteren Identifizierung dieser Phase muss davon ausgegangen werden, dass reines Gallium auszuschließen ist, da im verwendeten Elektrolytsystem die Reaktion  $\text{Ga}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Ga}$  (Metall) erst ab  $E \leq -1800$  mV stattfinden kann. Es lassen sich dennoch Hinweise darauf finden, dass Legierungen auch bei Potentialen reduziert werden können, die positiver sind als die für die



#### 4.1 In-situ Charakterisierung der Abscheidemechanismen

Einzelelemente benötigen. Voraussetzung ist dabei, dass die Enthalpie der Legierungsbildung negativ ist [47]. Da dies für das System Fe-Ga gegeben ist [87], kann von einer induzierten Koabscheidung ausgegangen werden.

Das hier beschriebene Abscheideverhalten kann als induzierte Koabscheidung zusammengefasst werden, wobei die gleichzeitig ablaufende Ausfällung und Einbindung von Hydroxiden nicht unterbunden werden kann. Der untersuchte Elektrolyt mit einem pH-Wert von 1,5 sowie die erforderliche Überspannung zur Legierungsbildung sind nicht für eine sauerstofffreie Legierungsabscheidung geeignet.

### 4.2 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten

Im Rahmen von Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass aus dem einfachen Elektrolyten  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ -Schichten (mit  $x = 20 \pm 5 \text{ at.}\%$ ) hergestellt werden können [16]. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, welche Abscheideparameter gewählt werden müssen, um dichte und homogene Schichten zu erhalten. Quarz-Mikrowaage-Messungen sollen dabei Aufschluss über die Vorgänge im Elektrolyten geben. Im zweiten Teil werden die resultierenden Schichten charakterisiert. Der Fokus liegt dabei auf der Analyse von Zusammensetzung, Sauerstoffgehalt und Mikrostruktur.

#### 4.2.1 Herstellung dünner Schichten

Potentialbereich für eine Legierungsbildung  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$

Der Potentialbereich für eine Legierungsbildung von  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  ( $x = 20 \pm 5 \text{ at.}\%$ ) wurde mithilfe von Stromdichte-Potential-Kurven und Potentialreihen bestimmt. Abbildung 4.5a zeigt den Stromdichteverlauf des Gesamtelekolyts bei einer potentiodynamischen Messung im Bereich zwischen 0 und -2000 mV. Wie schon bei den Quarzmikrowaage-Messungen werden drei Bereiche deutlich: (I) Protonenreduktion beginnend bei -650 mV, (II) Eisenreduktion überlappt von Wasserstofffreisetzung ab -900 mV und (III) Metallabscheidung/ Legierungsbildung in Kombination mit Wasserzersetzung und Hydroxidbildung ab circa -1300 mV. Zusätzlich ist der Mittelwert der Stromdichte mit Standardabweichung bei potentiostatischer Abscheidung aufgetragen (rote Punkte, rechte Achse). Hier wird deutlich, dass der Betrag der Stromdichte dem Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve mit nur geringer Abweichung folgt. Mit zunehmender negativer Polarisierung steigt die Standardabweichung deutlich an. Dies ist ein Indiz für den Einfluss der Nebenreaktionen: je höher die Überspannung, desto intensiver die Wasserzersetzung. Die dabei immer größer werdenden Wasserstoffblasen haften an der Elektrodenoberfläche, verkleinern die aktive Oberfläche und folglich  $J(E)$ , lösen sich in regelmäßigen Abständen davon ab und verursachen so starke Oberflächen- und damit Stromdichteschwankungen.

In Abbildung 4.5b ist die Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung vom Potential aufgetragen. Bei  $E = -900 \text{ mV}$  bis  $-1200 \text{ mV}$  sind die reduzierten Schichten instabil und lösen sich teilweise nach Abschalten des Potentials unter Gasentwicklung auf. Im EDX konnte neben Eisen kein Gallium gefunden werden. Das auf den Substraten verbleibende Material ist demnach Eisen. Für  $E \leq -1300 \text{ mV}$  können stabile Schichten hergestellt werden. Der Galliumgehalt der Schichten steigt bei negativer Polarisierung bis zu einem Maximalwert von 50% an. Ab  $-1600 \text{ mV}$  vergrößert sich auch die Standardabweichung, was durch eine unregelmäßige Zusammensetzung über die Probenfläche hervorgerufen wird. Auch hier wird der Einfluss der Wasserzersetzung auf Ausfällreaktionen, Blasenbildung und damit verbundene Flächenverkleinerung wie oben beschrieben deutlich. Die gewünschte Zusam-

mensetzung  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  ( $x = 20 \pm 5 \text{ at.}\%$ ) wird mit nur geringer Inhomogenität für  $E = -1300$  und  $-1400 \text{ mV}$  gefunden.

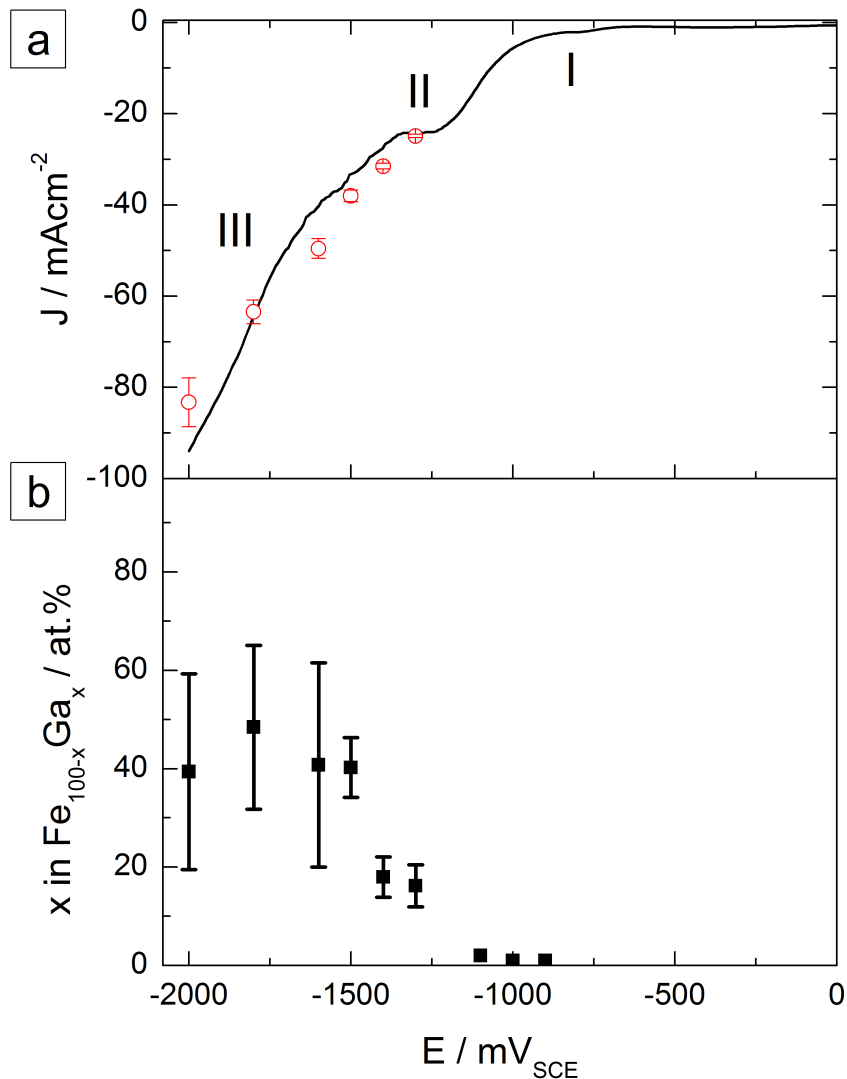


Abb. 4.5: Herstellung dünner Fe-Ga-Schichten: (a) kathodische Stromdichte-Potentialkurve  $J(E)$  (schwarze Linie) im Bereich zwischen 0 und  $-2000 \text{ mV}$ ; Vorschubgeschwindigkeit  $10 \text{ mV/s}$ . Die Abscheidebereiche sind mit I bis III markiert. Rote Kreise: Mittelwert und Standardabweichung der Stromdichte bei potentiostatischer Abscheidung. (b) Abhängigkeit der Zusammensetzung der Fe-Ga-Legierung vom Potential bei potentiostatischer Abscheidung ( $t = 30 \text{ min}$ ).

Für weitere Versuche werden diese Potentiale als Ausgangswerte übernommen. Die so deponierten Schichten weisen einen Sauerstoffgehalt von bis zu  $50 \text{ at.}\%$  auf. Darüber hinaus sind die Schichten sehr dünn, inhomogen, schwer reproduzierbar und zeigen eine variable Morphologie. Mit einfacher potentiostatischer Abscheidung können demnach keine verwendbaren Schichten hergestellt werden.

## 4 Abscheidung aus einfachem wässrigen Elektrolyten

### Sauerstoffarme Schichten durch gepulste Abscheidung

Zur Herstellung sauerstoffarmer Schichten wird eine gepulste Abscheidung mit dem Versuchsaufbau der Quarzmikrowaage durchgeführt und die Oberflächenbelegung der Elektrode in-situ aufgezeichnet. So soll herausgefunden werden, ob durch die Anwendung einer gepulsten Abscheidung der Sauerstoffgehalt der Schicht reduziert werden kann.

In Abbildung 4.6 sind der Potentialverlauf und die gemessene Strom- und Frequenzänderung aufgetragen. Der Abscheidepuls  $E_1$  wurde mit  $-1400$  mV so gewählt, dass er im Bereich der Fe-Ga-Legierungsbildung liegt. Ein zweiter Puls  $E_2$ , angedacht als Relaxationsschritt für Diffusionsvorgänge und zur pH-Wert-Kompensation an der Elektrodenoberfläche, wird mit  $-900$  mV im Bereich der chemischen Auflösung der Hydroxide gewählt. Beide Potentiale werden alternierend für jeweils zehn Sekunden angelegt. Nach 200 Sekunden ist die maximale Belegungskapazität des Quarzes erreicht.

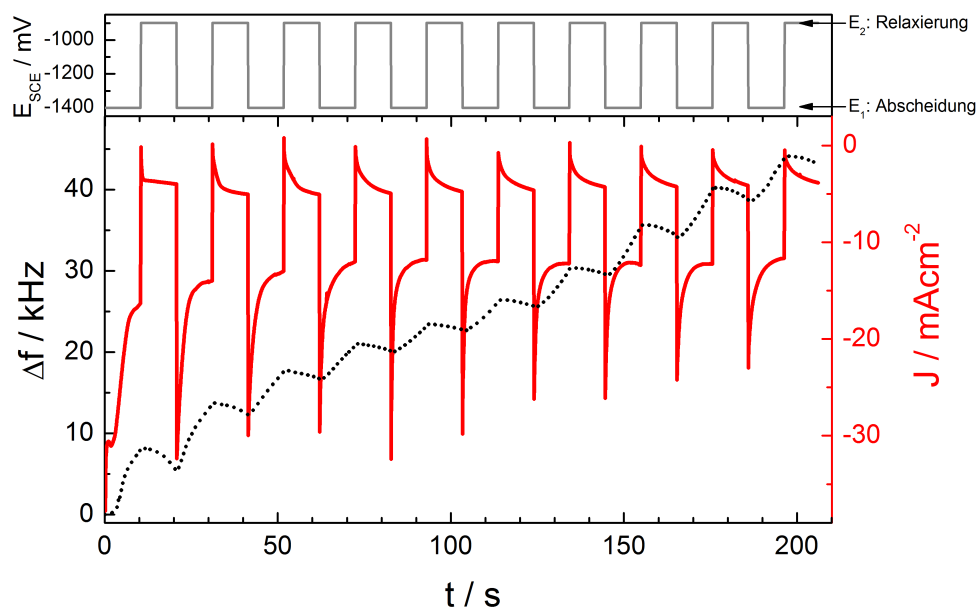


Abb. 4.6: Ergebnisse der Quarz-Mikrowaage-Messung aus einfachem wässrigen Fe-Ga-Elektrolyten bei gepulster Abscheidung. Der obere Teil beschreibt den Potentialverlauf:  $E_1 = -1400$  mV,  $E_2 = -900$  mV, alternierend angelegt für  $t_1 = t_2 = 10$  s und aufgetragen über eine Gesamtzeit von 200 s. Im unteren Teil sind die gemessene Stromdichte  $J$  in rot und die Frequenzänderung  $\Delta f$  in schwarz über die Zeit aufgetragen.

Abbildung 4.6 zeigt die gepulste Abscheidung von Fe-Ga aus einfachem wässrigen Elektrolyten. Der  $J(t)$ - und  $\Delta f(t)$ -Verlauf wiederholt sich regelmäßig. Nach einer Initiierungsphase mit Oberflächenaktivierung stellt sich die Abscheidestromdichte (rote Kurve) bei  $-12$  mA/cm<sup>2</sup> ein. Innerhalb jedes 10-sekündigen Pulses  $E_1$  erreicht die Stromdichte  $J$  einen stabilen, konstanten Verlauf. Beim Umschalten in den zweiten Puls  $E_2$  wird die Stromdichte kurzzeitig anodisch. Dieses Verhalten ist bei der Ladungsumkehr der elektroche-

mischen Doppelschicht zu erwarten. Anschließend stellt sich mit  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  ein geringer, aber konstanter kathodischer Wert ein. Als Ursache für den leicht negativen Wert kann die Wasserstoffentwicklung durch Protonenreduktion genannt werden.

Die Frequenzänderung (in schwarz, gestrichelt) steigt im Abscheidepuls  $E_1$  an, was einer Massezunahme entspricht. Im Ruhepuls  $E_2$  sinkt  $\Delta f(t)$  um circa den halben Betrag. Ein Teil der vorher deponierten Masse wird demnach wieder aufgelöst. Mit Erkenntnissen aus den in Kapitel 4.1 durchgeführten potentiodynamischen EQCM-Messungen kann für den Abscheidepuls  $E_1$  folgender Mechanismus vorgeschlagen werden: Die Stromdichte ist die Summe der Stromdichten der Metallabscheidung und der Wasserstofffreisetzung. Der  $\Delta f(t)$ -Zuwachs im Abscheidepuls ist der Gesamtmasse aus Metall- bzw. Legierungsabscheidung und eingebauten Hydroxiden zuzuordnen, erzeugt durch den pH-Anstieg bei hoher Überspannung. Im Ruhepuls  $E_2$  bleibt die Stromdichte im kathodischen Bereich,  $\Delta f(t)$  jedoch wird verringert. Hier wird weiterhin Wasserstoff reduziert, allerdings in einem wesentlich geringeren Maße als während  $E_1$ . Dadurch ist es dem System möglich, den pH-Wert an der Elektrodenoberfläche partiell zu kompensieren. Sobald die Grenze der Hydroxidlöslichkeit erreicht ist, werden die in der vorher deponierten Schicht eingebundenen Hydroxide gelöst. Es folgt eine Massereduktion und die Frequenz nimmt ab. Am Ende jedes Zyklus verbleibt ein Teil der Masse auf der Elektrode. Unter der Annahme, dass die Hydroxide im Ruhepuls  $E_2$  vollständig aufgelöst werden, sollte die verbleibende Masse metallisch sein.

### 4.2.2 Charakterisierung dünner Schichten

Eine detaillierte werkstoffwissenschaftliche Charakterisierung wurde im Rahmen von Vorarbeiten (Diplomarbeit D. Iselt [16]) durchgeführt. Die Morphologie der Schichten wurde als kompakt und homogen beschrieben. Auf nicht texturiertem Siliziumsubstrat weisen die Schichten die für das System charakteristische (110) Fasertextur auf. Mit der Abscheidung auf texturiertem MgO-Au/Cu/Pt-Substrat kann durch epitaktisches Wachstum eine (100) Orientierung vorgegeben werden. Die homogene Morphologie und Zusammensetzung, das Fehlen von Fremdphasen und Defekten und der vernachlässigbar kleine Sauerstoffgehalt führen zu vergleichbar guter Sättigungsmagnetisierung wie in einkristallinen Massivproben. Die weiterführende Analyse der Zusammensetzung und im Besonderen des Sauerstoffgehalts sowie die Untersuchung der Mikrostruktur werden im Folgenden beschrieben.

#### Zusammensetzung und Sauerstoffgehalt

Exemplarisch wird eine  $\text{Fe}_{78}\text{Ga}_{22}$ -Schicht auf Au-Substrat ( $E_1 = -1400 \text{ mV}$ ,  $E_2 = -900 \text{ mV}$ ,  $t_1 = t_2 = 10 \text{ s}$ ,  $t_{ges} = 1200 \text{ s}$ ) mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) hinsichtlich ihrer Zusammensetzung über die Schichtdicke analysiert. Es können Informationen über den Sauerstoffgehalt und im Besonderen die

#### 4 Abscheidung aus einfachem wässrigen Elektrolyten

Wertigkeit der enthaltenen metallischen Spezies gewonnen werden. Damit ist eine Aussage möglich, an welches Element der Sauerstoff gebunden ist. Das so erhaltene Tiefenprofil ist in Abbildung 4.7a gezeigt. Auf der Oberfläche (Sputterzeit  $t = 0$  min) wird eine Oberflächenkontamination mit Sauerstoff und Kohlenstoff bis in eine Tiefe von wenigen Nanometern gemessen.

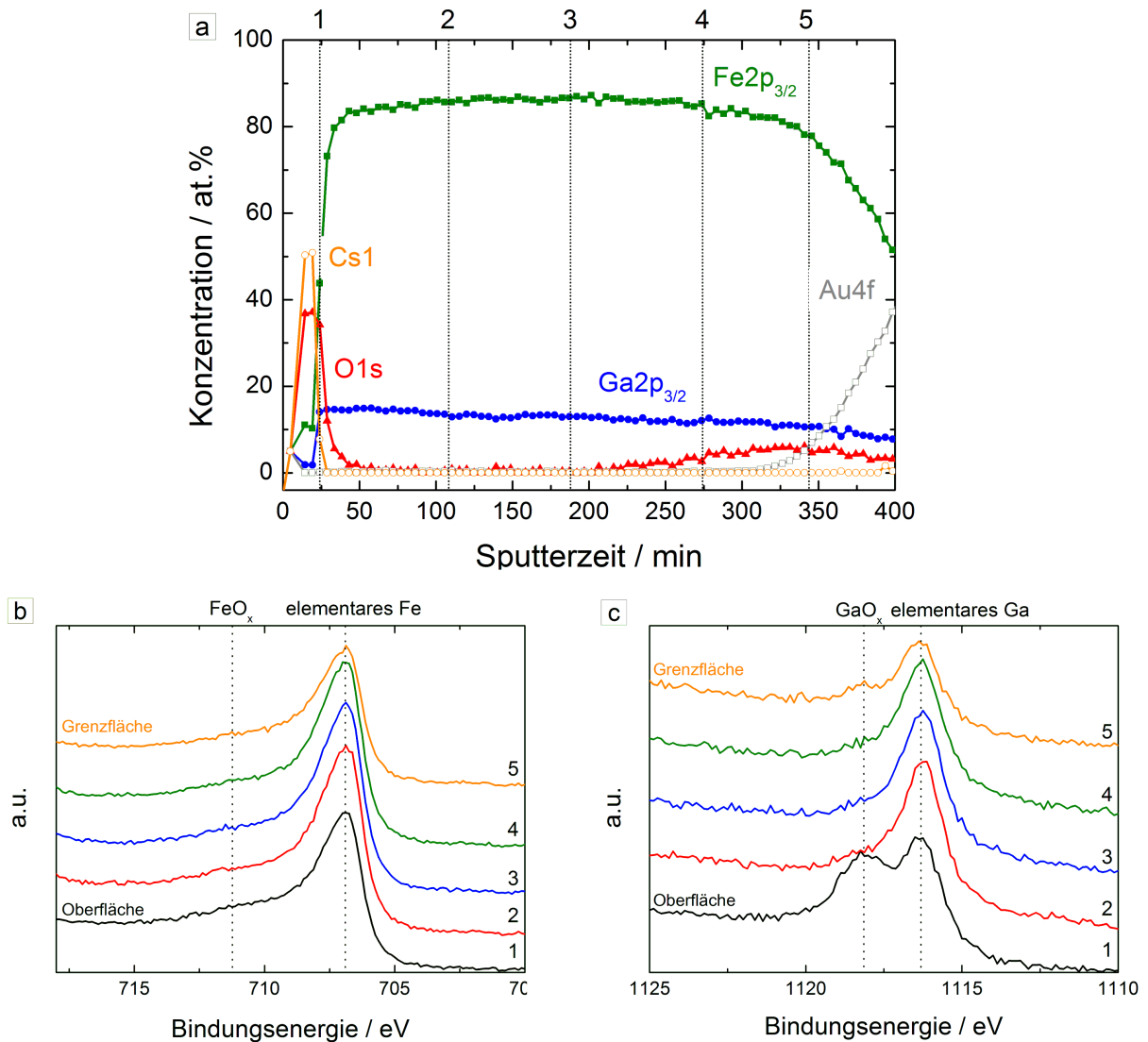


Abb. 4.7: (a) XPS-Tiefenprofil einer  $\text{Fe}_{78}\text{Ga}_{22}$ -Schicht auf Au-Substrat ( $E_1 = -1400$  mV,  $E_2 = -900$  mV,  $t_1 = t_2 = 10$  s,  $t_{ges} = 1200$  s, Hot-Wire-Methode). Hier ist die Elementverteilung von der Oberfläche ( $t = 0$  min) bis zur Grenzfläche zum Substrat ( $t = 350$  min) aufgetragen. Mit 1 bis 5 sind die Sputterzeiten markiert, zu denen die jeweiligen Fe- und Ga-Spektren zur näheren Analyse entnommen wurden. Im unteren Teil sind die zugehörigen XPS-Spektren für Eisen (b) und Gallium (c) abgebildet.

Ein Vergleich der XPS-Spektren für Eisen und Gallium an der Oberfläche (Abbildung 4.7b,c, Kurve 1) zeigt, dass überwiegend Gallium oxidiert ist. Mit fortschreitender Sputtertiefen sinkt der Sauerstoffgehalt drastisch auf 0,5 at.% (rot markierte Sauerstoffkurve in

Abbildung 4.7a). Die Fe- und Ga-Spektren zeigen einzig die Intensitätsmaxima bei den Bindungsenergien der metallischen Spezies (Abb.4.7b,c, Kurve 2 bis 5). Da die Bildung einer metallischen Galliumphase ausgeschlossen werden kann (siehe Kapitel 4.1.2 und 4.1.3), ist die Abscheidung einer Fe-Ga-Legierung offensichtlich. An der Grenzfläche zum Substrat steigt der Sauerstoffgehalt wieder leicht bis auf ein Maximum von 6 at.% an. Dieser Wert ist weit unter dem Wert, der für die Ausbildung einer  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Phase (für  $c(\text{O}) \hat{=} 1,5 \cdot c(\text{Ga})$ ) oder  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ -Phase (für  $c(\text{O}) \hat{=} 3 \cdot c(\text{Ga})$ ) zu erwarten gewesen wäre. Da keine  $\text{FeO}_x$ -Phase gefunden wird, kann davon ausgegangen werden, dass der Eisenanteil nicht oxidiert ist. Damit ist mehr als 80% des abgeschiedenen Galliums metallisch. Dies wird durch die XPS-Spektren bestätigt (Abb. 4.7c). Im Hauptteil der Schicht (Kurve 2 bis 4) lässt sich keine Intensität für die  $\text{GaO}_x$ -Phase finden. Hingegen steigt die Intensität der  $\text{GaO}_x$ -Phase an der Grenzfläche (Kurve 5), ist jedoch gegenüber der metallischen Phase geringer ausgeprägt.

Es konnte bestätigt werden, dass die Herstellung metallischer Fe-Ga-Schichten aus einfachem wässrigen Elektrolyten möglich ist. Reaktionen mit dem Substrat führen zu einer leichten Erhöhung des Sauerstoffgehalts in der Anfangsphase der Abscheidung. Unter Verwendung von inerten Substraten (z.B. Au) und durch eine verminderte Reaktionszeit zwischen Substrat und Elektrolyt kann der Sauerstoffgehalt an der Grenzflächen reduziert werden. Der globale Sauerstoffgehalt von 0,5 at.% ist vernachlässigbar klein und liegt unter der Nachweisgrenze der Methode (2 at.% für O). Der Sauerstoffgehalt an der Grenzfläche zum Substrat mit maximal 6 at.% kann der  $\text{GaO}_x$ -Phase zugeordnet werden.

### Untersuchungen der lokalen Mikrostruktur

Eine Korrelation der chemischen Informationen der XPS-Analyse mit strukturellen Daten liefern lokale Messungen mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM). Abbildung 4.8a zeigt eine HAADF-Aufnahme (High Angle Annular Dark Field) eines Fe-Ga-Schichtquerschnitts. Die Proben sind identisch zu der mit XPS analysierten Probe hergestellt: gepulste Abscheidung mit  $E_1 = -1400 \text{ mV}$ ,  $E_2 = -900 \text{ mV}$ ,  $t_1 = t_2 = 10 \text{ s}$  und  $t_{ges} = 1200 \text{ s}$ , auf Au-Substrat.

Die Intensitätsverteilung in HAADF-Aufnahmen ist proportional zur Ordnungszahl der enthaltenen Elemente. Damit ist eine Unterscheidung von leichten und schweren Elementen möglich: leichte Elemente wie Sauerstoff und Kohlenstoff ergeben eine geringe Intensität (dunkle Bereiche), schwere Elemente wie Fe, Ga und Au eine höhere Intensität (helle Bereiche). Im Allgemeinen ist der Fe-Ga-Film dicht, homogen und circa 200 nm dick. Bei genauerer Betrachtung kann an der Grenzfläche zum Au-Substrat (unten) eine circa 50 nm dicke Zwischenschicht mit kleinen, lokal begrenzten, dunklen Kontrasten gefunden werden. In Abbildung 4.8a sind diese mit gelben Pfeilen markiert. Hierbei handelt es sich um Körner mit einem erhöhten Anteil an leichten Elementen beziehungsweise direkt an

#### 4 Abscheidung aus einfachem wässrigen Elektrolyten

der Grenzfläche zum Substrat um blasenförmige Poren. Das wiederum bestätigt die XPS-Messungen, die einen Anstieg des Sauerstoffgehalts an der Grenzfläche zeigen. Dieser Zwischenschicht schließt sich eine dichte, durchgehende Schicht an.

Zusätzlich wurden Hellfeld (Bright Field, BF) -Messungen an verschiedenen Stellen der Probe durchgeführt. Abbildung 4.8b zeigt BF-Aufnahmen aus dem dichten, homogenen Hauptteil der Schicht (oben) und aus dem Bereich der Grenzfläche (unten). Im Hauptteil kann damit die zuvor erwähnte dichte und homogene Mikrostruktur ohne Poren und mit einer Korngröße von 100 bis 200 nm bestätigt werden. Aus dem Vergleich der BF-Aufnahmen mit der unteren HAADF-Aufnahme zeigt sich, dass es sich bei den dunklen Bereichen im HAADF-Bild nicht um Poren, sondern um einkristalline Bereiche mit geringer Ordnungszahl handelt.

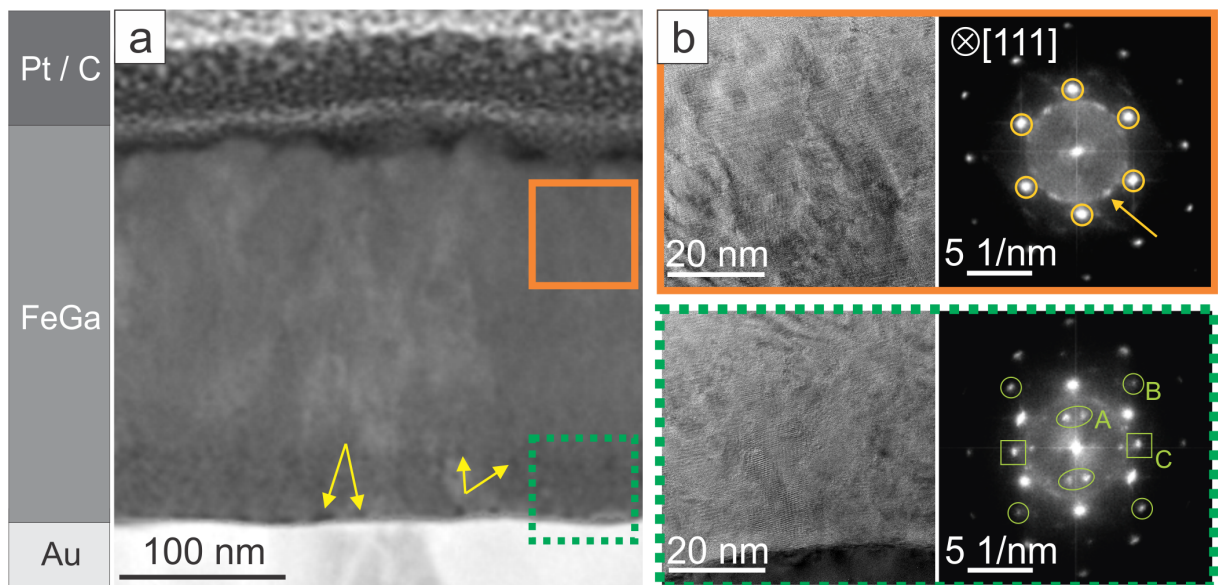


Abb. 4.8: (a) TEM-HAADF-Bild eines  $\text{Fe}_{78}\text{Ga}_{22}$ -Schichtquerschnitts einer mit gepulsten Abscheidung hergestellten Probe ( $E_1 = -1400$  mV,  $E_2 = -900$  mV,  $t_1 = t_2 = 10$  s,  $t_{ges} = 1200$  s, Au-Substrat). Mit gelben Pfeilen sind dunkle Kontraste in der Grenzschicht zum Substrat markiert. Links ist das Schichtsystem mit Substrat, Fe-Ga-Film und Pt/C-Schutzschicht für die FIB-Präparation skizziert. (b) HRTEM-Detailaufnahmen aus dem Filminneren (oben, orange umrahmt) und von der Grenzschicht zum Substrat (unten, grün umrahmt) und deren zugehörige FFT. Markiert sind die Fe-Ga-Hauptreflexe mit orangenen Kreisen (oben); Nebenreflexe in hellgrün: GaO(OH) mit A, B und als Pfeil, die Au-Substratreflexe mit C.

Die rechte Spalte von Abbildung 4.8b ergänzt die Bilder mit den daraus berechneten schnellen Fourier-Transformationen (Fast Fourier Transform, FFT). Diese enthalten weiterführende Informationen über Phasenstruktur und Kristallorientierung. Hier wird deutlich, dass der Fe-Ga-Film in der  $[111]$ -Zonenachse vorliegt und über die gesamte Schichtdicke keine Abweichungen dessen beziehungsweise Änderungen der Kristallorientierung gefunden werden können. Das ist ein Hinweis auf säulenförmiges Wachstum mit großen Körnern.



In der oberen FFT sind die Hauptreflexe der  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ -Phase in orange farbigen Kreisen markiert. Die Hauptphase in beiden Regionen ist demnach eine kristalline  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ -Legierung. Aufgrund der durch die Abscheidung eingebrachten Spannungen kann der Gitterabstand dieser Phase nur mit  $2,94 \pm 0,02 \text{ \AA}$  eingegrenzt werden. Die Gitterabstände der  $\alpha\text{-Fe}$  und  $\alpha\text{-Fe}_3\text{Ga}$  Phase unterscheiden sich nur um 1,4%. Mit der gemessenen Abweichung und dem methodischen Fehler der Messung ist eine sichere Unterscheidung zwischen beiden Phasen an dieser Stelle nicht möglich. Hinweise für eine geordnete  $\alpha\text{-Fe}_3\text{Ga}$ -Phase ( $\text{L1}_2$ ) werden nicht gefunden. Es handelt sich demnach um eine ungeordnete  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ -Legierung, wobei die Galliumatome statistisch in der  $\alpha\text{-Fe}$ -Phase verteilt sind.

In beiden Probenbereichen ist ein schwacher Ring (markiert mit einem gelben Pfeil in der oberen FFT) zu sehen, der einen marginalen Anteil einer fein verteilten amorphen Phase kennzeichnet. An der Grenzfläche zum Substrat zeigt die FFT zusätzliche Reflexe mit größeren Gitterparametern (Abb. 4.8b in grün mit A und B markiert). Übereinstimmend mit dem vorgeschlagenen Abscheidemechanismus, den XPS-Ergebnissen und den dunklen Einschlüssen in den HAADF-Aufnahmen können diese Reflexe oxidischen Phasen zugeordnet werden. Durch die Vielfalt von möglichen oxidischen Phasen, die Grenzen der Pixelauflösung bei der Vermessung der FFT sowie dem daraus folgenden Fehler bei der Berechnung der Gitterparameter ist eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Reflexe zu einer bestimmten Phase nicht möglich. Aufgrund der XPS-Daten kann das Vorhandensein von Eisenhydroxiden weitgehend ausgeschlossen werden. Die beste Übereinstimmung konnte mit  $\text{GaO(OH)}$  gefunden werden. Reflex (A) entspricht dabei dem (101), (B) dem (020) und der Ring dem (210)  $\text{GaO(OH)}$ -Reflex. Die Probe enthält demnach einen kleinen Anteil an  $\text{GaO(OH)}$ , der an der Grenzfläche zunimmt und dort Kristallite bildet. Spuren von gemischten Phasen wie  $\text{FeGa}_2\text{O}_4$  und  $\text{FeGaO}_3$  können dennoch nicht ausgeschlossen werden, da auch diese teilweise zu den Reflexen A und B passen. Die mit grünem Quadrat und C beschrifteten Reflexe können dem Au-Substrat zugeordnet werden.

Die TEM-Ergebnisse bestätigen die zuvor gefundenen XPS-Daten und können die oxidische Phase nahezu eindeutig Galliumhydroxid  $\text{GaO(OH)}$  zuordnen, das in einem vernachlässigbar kleinen Anteil in der gesamten Schicht verteilt ist. Durch Interaktionen des Elektrolyten mit der Arbeitselektrode ist deren Anteil in den ersten 50 nm der aufwachsenden Schicht leicht erhöht.

### 4.3 Abscheidung in Template

Die Prozessbedingungen, mit denen dünnen Schichten hergestellt wurden, sollen auch auf eine templatbasierte Nanodrahtherstellung mit unterschiedlichem Drahtdurchmesser und Aspektverhältnis übertragen werden. Der Durchmesser der Poren wird schrittweise verkleinert. Hierfür werden kommerzielle Polycarbonatemplate (PCM) mit einem Nenn-durchmesser von 400, 200 und 100 nm verwendet. Ziel ist es, schließlich eine Abscheidung in AAO-Template mit 70 nm Porendurchmesser zu ermöglichen.

Zuerst sollen anhand des einfachen Eisenelektrolyten die veränderten Abscheide- und Diffusionsbedingungen untersucht werden. Anschließend werden aus dem Gesamtelektrolyten Fe-Ga-Drähte hergestellt.

#### 4.3.1 Eisendrähte

Mit dem einfachen Eisenelektrolyten werden in PCM400 ab  $-1050$  mV erste Deposite in den Poren gefunden. Die Drähte weisen eine granulare Morphologie auf. Bei zunehmend negativer Polarisierung werden ab  $-1200$  mV dichte und homogene Drähte hergestellt. Eine REM-Aufnahme dieser Drähte ist in Abbildung 4.9a gezeigt. Zu Beginn sind die Drähte dicht und durchgängig. Am oberen Ende werden diese grobkörnig und wirken brüchig. Dies kann ein Hinweis sein, dass die Abscheidung nach kurzer Zeit instationär wird. Die Diffusion von sowohl Metallionen als auch Reaktionsprodukten zur Reaktionsfront und aus der Membran in den Bulkelektrolyten ist durch lange Diffusionswege sowie Wasserstoffblasenbildung behindert. Zur Verbesserung der Morphologie wird wie im Fall von dünnen Schichten die alternierende potentiostatische Abscheidung angewendet. So wird dem System Zeit zur pH-Regulierung und zum Stoffaustausch gegeben. Mit  $E_1 = -1200$  mV,  $E_2 = -700$  mV und  $t_1 = t_2 = 10$  s, 180x werden bis zu  $10 \mu\text{m}$  lange, dichte und durchgängige Drähte präpariert. In Abbildung 4.9b ist eine REM-Übersichtsaufnahme einer gefüllten Membran gezeigt. Nach circa  $8 \mu\text{m}$  (am oberen Drahtende) treten stapel-ähnliche Oberflächen- oder Materialkontraste in den Drähten auf. Der Elektrolyt oder der Abscheidungsprozess scheinen nach wie vor nicht stabil zu sein.

In Template mit einem Porendurchmesser  $\leq 400$  nm können mit potentiostatischer Abscheidung keine Drähte deponiert werden. Erst durch alternierende potentiostatische Abscheidung mit Annäherung der Pulsopotientiale  $E_1$  und  $E_2$  und den jeweiligen Pulszeiten werden in den Templaten Drähte gefunden. Mit den Pulsbedingungen  $E_1 = -1200$  mV,  $E_2 = -750$  mV und  $t_1 = t_2 = 10$  s ist das PCM200 Templat nach 120 Zyklen vollständig und gleichmäßig mit Eisen gefüllt. Abbildung 4.9c zeigt die zugehörige REM-Aufnahme eines Membranquerschnitts. Die Drähte sind dicht, gleichmäßig und annähernd gleichlang.

Wird die Abscheidung in AAO-Templaten mit einem Durchmesser von 70 nm durchgeführt, müssen die Parameter sehr sorgfältig angepasst werden. Erst nach Erhöhung der Pulspo-

tentiale  $E_1 = -1100$  mV und  $E_2 = -700$  mV sowie Verkürzung der Pulszeiten  $t_1 = t_2 = 1$  s können Eisendrähte erzeugt werden. Die Drähte sind nach 90 Zyklen  $1,5 \pm 0,05$   $\mu\text{m}$  lang, dicht, homogen und füllen die Poren gleichmäßig aus (Abb. 4.9d).

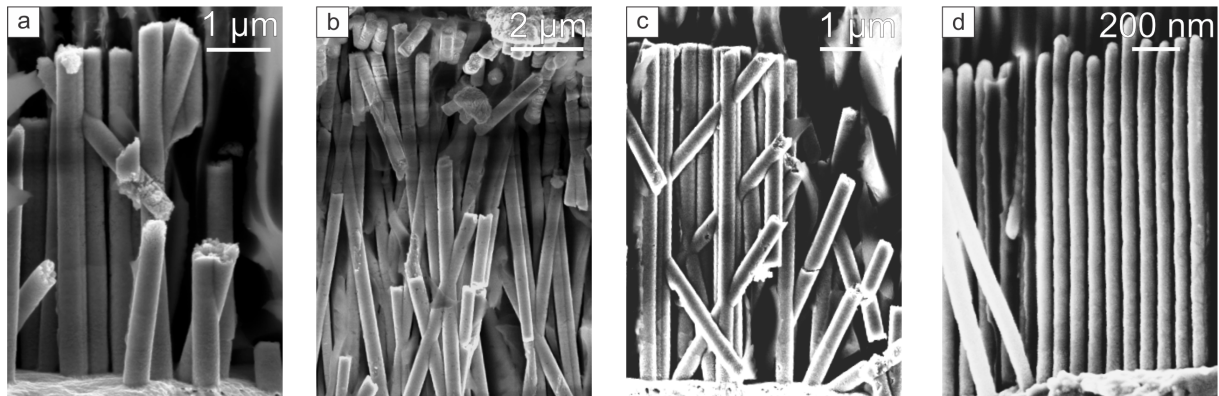


Abb. 4.9: Eisendrähte aus einfachem wässrigen Elektrolyten. (a) Hergestellt mit potentiostatischer Abscheidung bei  $-1200$  mV in PCM400. Hergestellt mit alternierender potentiostatischer Abscheidung: (b) in PCM400 mit  $E_1 = -1200$  mV,  $E_2 = -700$  mV;  $t_1 = t_2 = 10$  s, 180x, (c) in PCM200 mit  $E_1 = -1200$  mV,  $E_2 = -750$  mV;  $t_1 = t_2 = 10$  s, 120x, (d) in AAO70 mit  $E_1 = -1100$  mV,  $E_2 = -700$  mV;  $t_1 = t_2 = 1$  s, 90x.

Es konnte gezeigt werden, dass veränderte Diffusionsbedingungen in den Porenkanälen zu einer veränderten Drahtmorphologie führen. In PCM400 ist die Abscheidung vergleichbar mit der Schichtherstellung. Durch die Reduzierung des Porendurchmessers auf 200 nm sind leichte Veränderungen der Morphologie nachweisbar. Eine Anpassung der Abscheideparameter ermöglicht eine Präparation von dichten und homogenen Drähten. Bei einem Porendurchmesser von 70 nm konnten starke Beeinträchtigungen der Diffusionsvorgänge beobachtet werden. Die Abscheideparameter müssen sehr sorgfältig gewählt werden, um kontinuierliche Drähte herzustellen. Mit der Kenntnis der veränderten Diffusionsbedingungen in immer enger werdenden Porenkanälen sollen die Abscheideparameter zur Herstellung von Fe-Ga-Drähten aus dem binären Elektrolyten gefunden werden.

#### 4.3.2 Fe-Ga-Drähte

Es werden Fe-Ga-Proben in Polycarbonattemplateln mit einem Nenndurchmesser von 400, 200 und 100 nm hergestellt. Die Abscheideparameter werden den Versuchen auf flachen Substraten entnommen und müssen an die veränderten Abscheidebedingungen und die unterschiedlichen Templatdicken angepasst werden. Diese wurden ausführlich in der Studienarbeit von A. Funk untersucht [88].

Bei der Abscheidung in PCM400-Template werden mit  $E_1 = -1400$  mV und  $E_2 = -900$  mV sowie  $t_1 = t_2 = 10$  s (60x)  $\text{Fe}_{78\pm 6}\text{Ga}_{22\pm 6}$ -Drähte nahe der Zielzusammensetzung und mit nur geringem Zusammensetzungsgradienten entlang der Wachstumsrichtung präpariert. Die Drähte sind gleichmäßig segmentiert. Die einzelnen Segmente weisen eine glatte

#### 4 Abscheidung aus einfachem wässrigen Elektrolyten

Oberfläche auf und füllen die Poren nicht vollständig aus. Die REM-Aufnahme in Abbildung 4.10a zeigt ein für diese Probe charakteristisches, bambusartiges Stapelmuster, das mit dem gepulsten Abscheideregime korreliert werden kann.

Die Verringerung des Porendurchmessers auf 200 und später auf 100 nm erfordert die Anpassung der Abscheideparameter. Die Zielzusammensetzung kann in beiden Templaten mit dem Pulsregime  $E_1 = -1350$  mV und  $E_2 = -750$  mV sowie  $t_1 = t_2 = 10$  s erreicht werden. Die Drähte haben jeweils eine Zusammensetzung von  $\text{Fe}_{86}\text{Ga}_{14}$  und nur einen geringen Gradienten entlang der Wachstumsrichtung (4 bzw. 5 at.%). Beispielhaft sind in Abbildung 4.10b und c zwei REM-Bilder von Probenausschnitten gezeigt. Die Drähte sind jeweils lang, durchgängig und dicht. Die granulare und teilweise schuppige Drahtoberfläche ist bedingt durch die Oberflächenbeschaffenheit der Porenwände der PCM.

Somit ist eine Übertragung der Abscheidebedingungen bis zu einem Porendurchmesser von  $\geq 100$  nm mit geringen Anpassungen möglich. Der Sauerstoffgehalt kann aufgrund der umgebenden Polymermatrix nicht bestimmt werden.

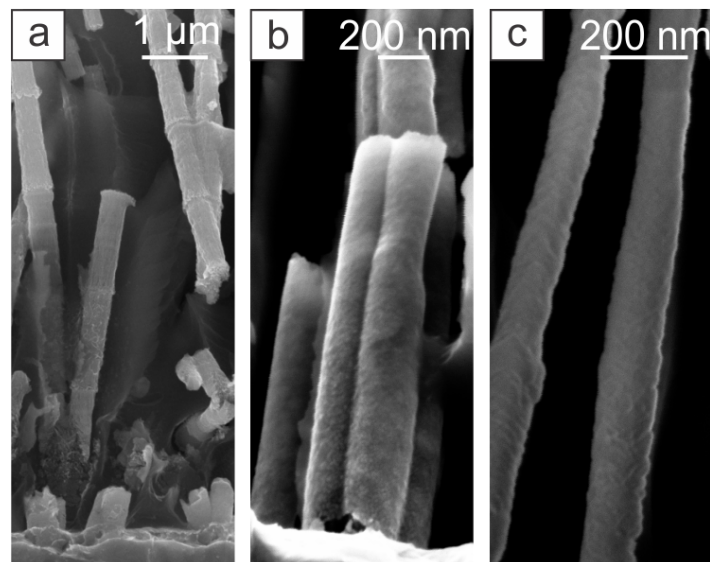


Abb. 4.10: REM-Aufnahmen von  $\text{Fe}_{80\pm 6}\text{Ga}_{20\mp 6}$ -Drähten aus einfachem wässrigen Elektrolyten abgeschieden in (a) PCM400 mit  $E_1 = -1400$  mV,  $E_2 = -900$  mV;  $t_1 = t_2 = 10$  s, 60x, (b) PCM200 mit  $E_1 = -1350$  mV,  $E_2 = -750$  mV;  $t_1 = t_2 = 10$  s, 180x und (c) PCM100 mit  $E_1 = -1350$  mV,  $E_2 = -750$  mV;  $t_1 = t_2 = 10$  s,  $n = 90$ .

Wird der Porendurchmesser weiter auf 70 nm verringert, können keine dichten und homogenen Drähte mehr hergestellt werden. Mit dem Abscheideregime  $E_1 = -1375$  mV,  $E_2 = -750$  mV und  $t_1 = t_2 = 10$  s kann einerseits die gewünschte  $\text{Fe}_{80\pm 2}\text{Ga}_{20\mp 2}$  Zusammensetzung eingestellt werden, andererseits ist trotz sorgfältiger und gezielter Variation der Abscheideparameter keine Verbesserung der Morphologie möglich. Die Drähte sind nach 180 Abscheidezyklen  $30 \mu\text{m}$  lang und zeigen eine Längenvariation von bis zu 20%. Abbildung 4.11 zeigt jeweils eine Übersichts- (b) und eine Detailaufnahme (c) der resultierenden Drähte. Die hoch aufgelöste REM-Aufnahme in Abbildung 4.11c zeigt, dass die Drähte

aus circa 200 nm langen Segmenten bestehen, die durch kleine Spalten separiert sind. Diese Segmente sind an der Oberfläche rau und am unteren Ende dicker als am oberen. Der Porenquerschnitt ist jeweils nicht vollständig gefüllt.

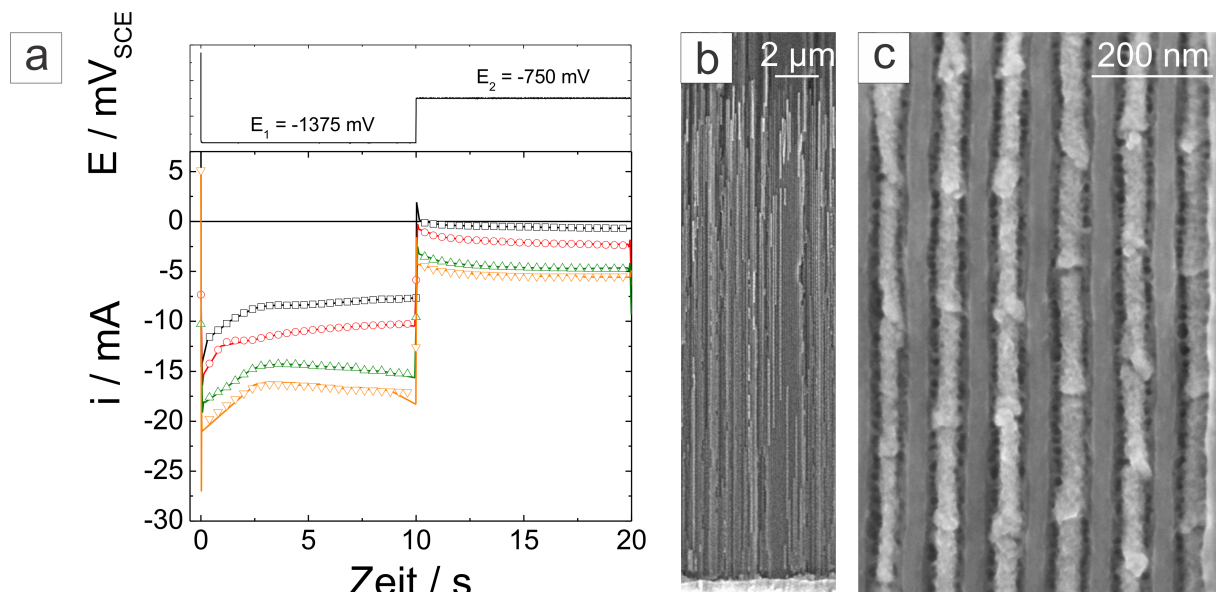


Abb. 4.11:  $\text{Fe}_{80\pm 2}\text{Ga}_{20\mp 2}$ -Drähte aus einfachem wässrigen Elektrolyten, abgeschieden in AAO-Template ( $E_1 = -1375 \text{ mV}$ ,  $E_2 = -700 \text{ mV}$ ;  $t_1 = t_2 = 10 \text{ s}$ , 180x). (a) Stromverlauf während des ersten ( $\square$ ), des zehnten ( $\circ$ ), des 90sten ( $\triangle$ ) und des 160sten ( $\nabla$ ) Zyklus. Im oberen Abschnitt ist der alternierende Potentialverlauf skizziert. REM-Aufnahmen der Membranübersicht (b) und eines detaillierten Ausschnittes (c).

EDX-Messungen entlang der Drahtachse zeigen, dass der Galliumgehalt in Wachstumsrichtung leicht zunimmt. Gründe für den Zusammensetzungsgradienten können in den Strom-Zeit-Kurven in Abbildung 4.11a gefunden werden. Hier sind die Strom-Zeit-Verläufe von vier Zyklen (Nr. 1, 10, 90 und 160) aus dem Abscheideprozess entnommen und vergleichend aufgetragen. Der kathodische Strom steigt mit fortlaufender Zyklenzahl für beide Pulse  $E_1$  und  $E_2$  an. Die Abscheidebedingungen verändern sich demnach von Zyklus zu Zyklus. Der Gesamtprozess ist nicht stationär. Der mit jedem Puls ansteigende Strom (Abb. 4.11a) sowie die veränderten Abscheidebedingungen wirken sich auf die induzierte Koabscheidung von Gallium in Anwesenheit von Eisen aus. Durch den steigenden Reduktionsstrom wird die Legierungszusammensetzung verändert. Darüber hinaus ist der Stoffaustausch zwischen der Reaktionsfront und dem Bulkelektrolyten in den engen Porenkanälen stark eingeschränkt. Als Folge dessen verarmt die Reaktionsfront an Metallionen. Das sich kontinuierlich verändernde Verhältnis der Metallionen beeinflusst die Legierungszusammensetzung. Darüber hinaus häufen sich Reaktionsprodukte an und können nur langsam zurück in den Bulkelektrolyten diffundieren. Die Folge ist unter anderem eine nicht ausreichende pH-Regulation in den Poren. Da aber die chemische Auflösung der Hydroxide im Ruhepuls  $E_2$  auf einem schnellen pH-Ausgleich beruht (siehe Abschnitt 4.2.1, Abb. 4.6), ist

#### 4 Abscheidung aus einfachem wässrigen Elektrolyten

diese nicht in vollem Umfang möglich. Zurück bleiben nach jedem Zyklus Drahtsegmente, die noch immer Hydroxide enthalten, inhomogen und am unteren Ende dicker als am oberen sind. Wird im nächsten Zyklus der Abscheidepuls initialisiert, beginnt die Abscheidung aufgrund des Gradienten der elektrischen Feldstärke am oberen Drahtsegmentende und füllt nicht den Hohlraum zwischen Segment und Porenwand aus. Die Folge sind segmentierte Drähte. Der gehinderte Stoffaustausch von Metallionen sowie der unvollständige pH-Wert-Ausgleich setzt sich in allen Zyklen fort, wird intensiviert und führt im Laufe des Drahtwachstums zum global beobachteten Zusammensetzungsgradienten.

Eine qualitative Aussage über den Sauerstoffgehalt ist auch hier aufgrund der umgebenden Aluminiumoxid-Matrix nicht möglich. Vergleichsmessungen zwischen gefülltem und ungefülltem Templat lassen jedoch auf einen deutlich erhöhten Sauerstoffgehalt im Bereich von 50 at.% schließen.

Trotz Anpassung der Abscheidebedingungen konnte keine Verbesserung der Morphologie erreicht werden. Demnach führt im Gegensatz zur Schichtherstellung der zuvor eingeführte Abscheidemechanismus der alternierend potentiostatischen Abscheidung mit induzierter Koabscheidung von Fe, Ga und Hydroxiden mit anschließender Auflösung der Hydroxide in den AAO-Templaten nicht zur Deposition von dichten und gleichmäßigen Nanodrähten. Das Zusammenspiel von langsamer Diffusion und ungenügendem pH-Ausgleich führt zur unvollständigen Füllung der Poren beziehungsweise zur Segmentierung der Drähte, zur beobachteten granularen Morphologie dieser Segmente sowie zum Zusammensetzungsgradienten in Wachstumsrichtung.

## 5 Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyten

Die zuvor beschriebenen Ergebnisse haben gezeigt, dass eine templatbasierte Abscheidung von Nanodrähten aus einfachem wässrigen Elektrolyten nur bis zu einem Porendurchmesser  $\geq 100$  nm zu kompakten  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ -Drähten ohne Zusammensetzungsgradienten führt. Bei weiterer Reduzierung des Porendurchmessers sind die Transportbedingungen in den Porenkanälen sehr stark eingeschränkt. Der zuvor vorgeschlagene Abscheidemechanismus mit Koabscheidung von Fe, Ga und oxidischen Spezies sowie anschließender Auflösung letzterer ist nicht in vollem Umfang möglich. Die resultierenden Drähte sind brüchig, segmentiert und weisen einen Zusammensetzungsgradient entlang der Wachstumsrichtung auf. Wie bereits in Abschnitt 2.5 aufgezeigt, berichten Lupu u.a. und McGary u.a. [14, 15], dass die Koabscheidung von Fe und Ga durch die Zugabe von Komplexbildnern entscheidend verbessert werden kann. Eine Aussicht auf Erfolg bietet die Komplexierung der  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen, da deren Hydrolyseeigenschaften den Abscheidprozess in diesem System am stärksten beeinflussen. Durch die Unterdrückung der hydrolysierenden Eigenschaften von  $\text{Ga}^{3+}$  und der resultierenden Ausfällung oxidischer Ga-Spezies sollte metallisches Gallium auch für  $\text{pH} \geq 2,6$  direkt abgeschieden werden können.

Die Stabilisierung der Metallionen erlaubt einen neutraleren Ausgangs-pH-Wert des Elektrolyten. So kann der pH-Wert im Bereich der bevorzugten Eisenabscheidung zwischen 3 und 5 gewählt werden. Da die Komplexe beider Metallionen mit Natriumcitrat bei pH 3 am stabilsten sind und einen  $\text{Me}_1\text{Cit}_1$ -Komplex bilden, wird dieser Wert für alle weiteren Messungen verwendet.

### 5.1 Anpassung des Metallionenverhältnisses

Ausgehend vom einfachen wässrigen Elektrolyten und dessen Charakterisierung sowie von Literaturdaten [48, 51, 53, 56] wurde  $\text{Na}_3\text{Cit}$  im Verhältnis  $c(\text{Me}):c(\text{Cit}) = 1:1$  zum Elektrolyten zugegeben: 0,3 M  $\text{FeSO}_4$ , 0,06 M  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,42 M  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ , 0,5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und 0,04 M  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . Die damit durchgeführte Potentialreihe im Bereich bis  $E_{\text{Umkehr.neg}} = -1500$  mV ergab optisch glatte und gleichmäßige Schichten. Mittels EDX konnte Gallium in nur geringen Mengen nachgewiesen werden. Mit diesem Elektrolyten ist keine Herstellung von  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ -Schichten möglich, sodass eine Modifizierung nötig ist.

Eine Anpassung im Sinn der Elektrochemie kann in Form der Erhöhung der Überspannung zur verstärkten Einbindung von Gallium in die Legierung erreicht werden. Dies wird allerdings aufgrund der damit verbundenen intensiveren Wasserstofffreisetzung als nicht

## 5 Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyten

zielführend eingeschätzt. Andererseits kann mit der Anpassung der Metallionenaktivität bzw. -konzentration im Elektrolyten eine Annäherung der Standardelektrodenpotentiale (unter Berücksichtigung der Nernst'schen Gleichung 2.2) erreicht werden. Die Erhöhung der Galliumionenkonzentration im Elektrolyten ist hier eingeschränkt möglich. Daher wird die Eisenkonzentration reduziert. In Abbildung 5.1 ist die Legierungszusammensetzung aus Elektrolyten mit unterschiedlichen Metallionenverhältnissen ( $c(\text{Fe}^{2+}):c(\text{Ga}^{3+}) = (x:1)$ , pH 3,0) nach 600 s potentiostatischer Abscheidung bei  $E = -1500 \text{ mV}$  aufgetragen. Bis zu einem Metallionenverhältnis von  $c(\text{Fe}^{2+}):c(\text{Ga}^{3+}) = 1:2$  ist der Galliumgehalt im Deposit vernachlässigbar gering. Erst durch die weitere Reduzierung der Eisenkonzentration auf  $c(\text{Fe}^{2+}):c(\text{Ga}^{3+}) = 1:4$  kann Gallium in die Schichten zulegiert und eine Zusammensetzung nahe  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$  erreicht werden.

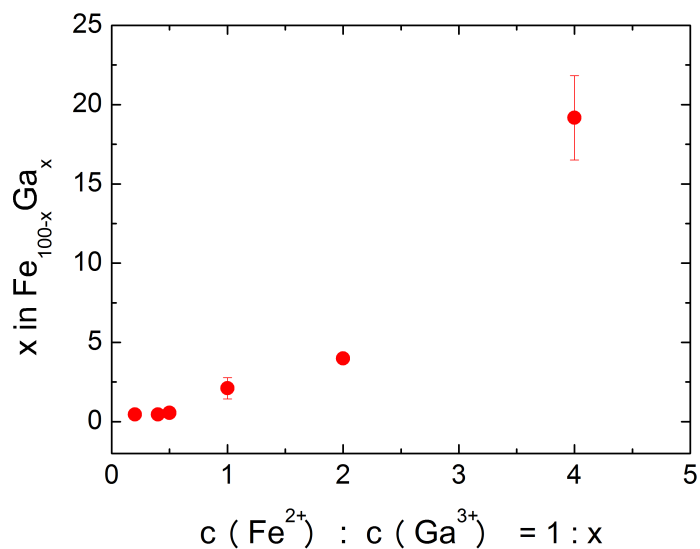


Abb. 5.1: Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung nach potentiostatischer Abscheidung ( $E = -1500 \text{ mV}$ ,  $t = 600 \text{ s}$ , pH 3) vom Metallionenverhältnis  $c(\text{Fe}^{2+}):c(\text{Ga}^{3+}) = 1:x$  im Elektrolyten.



## 5.2 In situ-Untersuchung der Abscheidemechanismen

Zur Charakterisierung des Abscheideverhaltens im modifizierten Elektrolyten wurden auch hier Quarzmikrowaage-Messungen herangezogen. Eine gesonderte Betrachtung der Einzelelemente dient als Grundlage zur Interpretation der Prozesse im komplexierten Gesamtelektrolyten. Die direkt gemessenen Strom- und Frequenzänderungen ( $\Delta J$  und  $\Delta f$ ) sowie die daraus abgeleitete Massenänderungsrate  $(dm/dt)_{exp}$  werden über die Potentialänderung dargestellt. Zum besseren Vergleich ist die Masseänderungs- bzw. Abscheiderate in Form von  $-(dm/dt)_{exp}$  aufgetragen.

Wie auch schon in den Versuchen mit einfachem Elektrolyten wird das Startpotential mit 0 mV, das Umkehrpotential mit -1500 mV und der Vorschub mit 10 mV/s festgelegt.

### 5.2.1 Abscheidung von elementarem Eisen

In Abbildung 5.2 sind in (a) die direkt gemessene Stromdichte  $J$ , die Frequenzänderung  $\Delta f$  und in (b) die berechnete Abscheiderate  $(dm/dt)_{exp}$  über den Potentialverlauf für den Eisenelektrolyten mit 0,03 M  $\text{FeSO}_4$  + 0,03 M  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  + 0,5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,04 M  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  und pH 3,0 gezeigt. Zusätzlich ist im unteren Teil auf der rechten Achse die Teilstromdichte der Eisenabscheidung  $J_{Fe}$  angegeben.

Bei negativer Polarisierung ist ab -560 mV die erste Änderung der Stromdichte erkennbar. Da im Bereich zwischen -560 und -960 mV (I) keine zugehörige Änderung der Frequenz oder Abscheiderate dokumentiert ist, findet in diesem Bereich keine Eisenreduktion statt. Die gemessene Stromdichte kann vollständig Nebenreaktionen wie der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Reduktion und damit der Wasserstofffreisetzung zugeordnet werden. Ab -960 mV korreliert die Stromdichteänderung mit einer erst leichten und ab -1250 mV starken Frequenzänderung (II). In diesem Bereich hat auch die Abscheiderate einen positiven Anstieg. Hier werden die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen reduziert.

Nach Umkehrung der Polarisierung nimmt im Bereich bis -1100 mV  $\Delta f$  bei jetzt positivem Stromdichteanstieg weiter zu (III), es wird weiterhin Eisen abgeschieden. Im Bereich zwischen -1100 und -730 mV bleibt die Frequenz konstant (IV). Es wird kein Eisen abgeschieden oder aufgelöst. Die Auflösung der vorher abgeschiedenen Masse wird durch die Abnahme der Frequenz (V) angezeigt: diese beginnt ab -730 mV erst leicht verzögert; ab -700 mV ist der Anstieg steil. Letzterer korreliert mit dem Übergang der Stromdichte vom kathodischen in den anodischen Bereich.

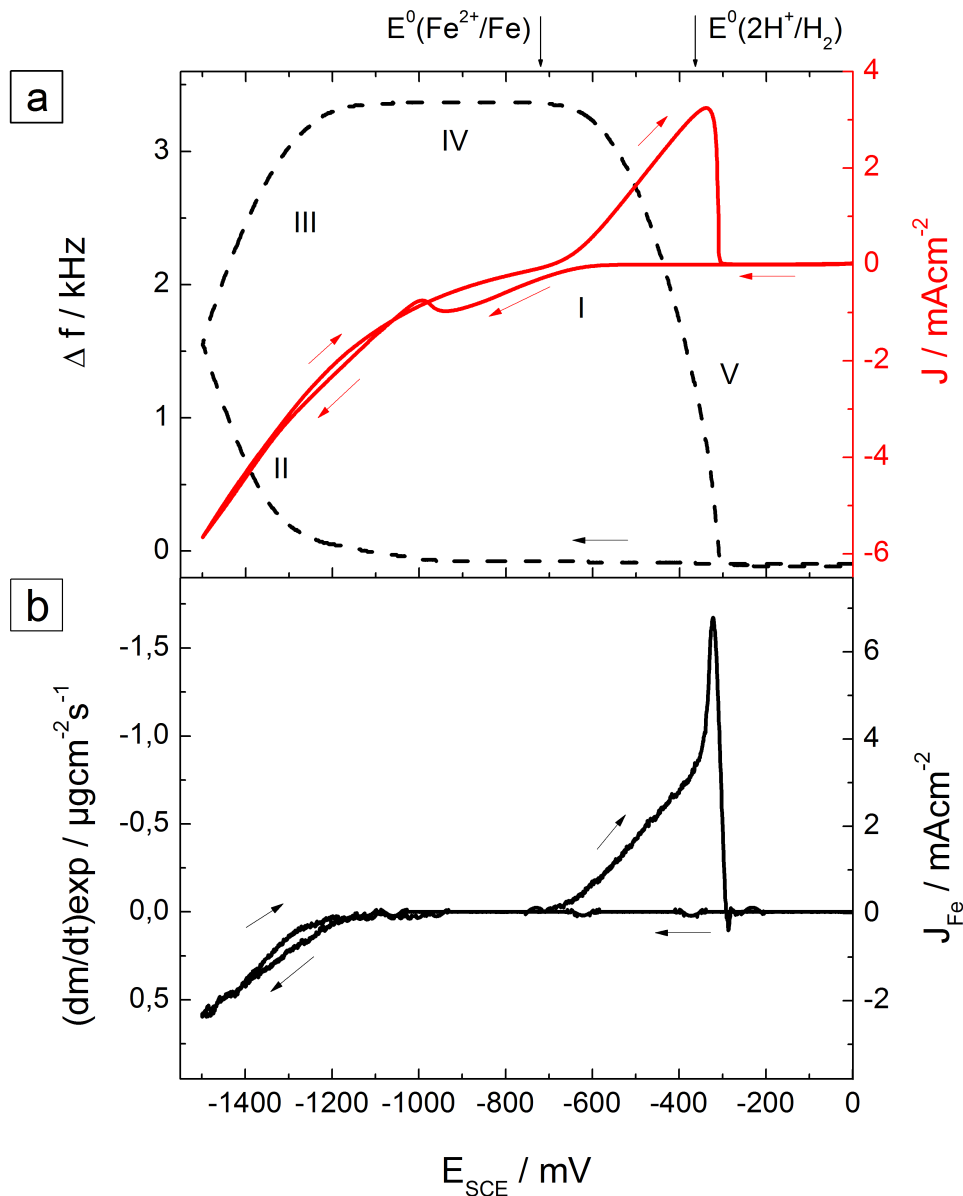
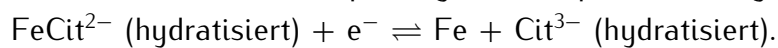


Abb. 5.2: Ergebnisse der Quarz-Mikrowaage-Messung im  $\text{Na}_3\text{Cit}$  komplexierten Fe-Elektrolyten. (a) Stromdichte-Potential-Kurve (rote, durchgezogene Linie) und Frequenzänderung (schwarze, gestrichelte Linie); (b) Abscheiderate über Potentialverlauf, links; Stromdichteanteil für die Metallabscheidung, rechts. Vorschubrate  $10 \text{ mV/s}$ , Umkehrpotential  $-1500 \text{ mV}$ .

Eine Betrachtung des Auflöseverhaltens in der  $(dm/dt)_{exp}$ -Kurve macht deutlich, dass zwischen  $-700$  und  $-360 \text{ mV}$  die Steigung geringer ist als zwischen  $-360$  und  $-320 \text{ mV}$ . Daraus kann geschlossen werden, dass erst ein Teil der vorher deponierten Masse langsam aufgelöst wird und dann eine rasante Oxidation folgt. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem im unkomplexierten Fe-Elektrolyten (Abb. 4.1b). Die Auflösung der Eisenschicht führt zur Anreicherung positiv geladener  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen vor der Elektrodenoberfläche, wodurch Anionen der Lösung zur Oberfläche hin und Kationen der Lösung von der Oberfläche weg transportiert werden [84]. Die Verdrängung von Wasserstoffionen und

daraus resultierende pH-Wertänderung an der Elektrodenoberfläche bewirkt die Bildung einer Passivschicht. Diese hindert die Oxidationsvorgänge im Bereich zwischen -700 und -360 mV (Abb. 5.2b). Die mit fortschreitender Potentialerhöhung und pH-Wert-Ausgleich verringerte Passivschicht gibt die verbleibende Eisenschicht zur Oxidation im Bereich zwischen -360 und -320 mV frei. Die Eisenschicht wird sehr schnell und vollständig aufgelöst.

Um eine Aussage zur Unterscheidung von Metallabscheidung und Nebenreaktionen treffen zu können, wurde mithilfe der Stromausbeute deren Anteil abgeschätzt. Die Stromausbeute wird aus dem Verhältnis von anodischer und kathodischer Ladungsmenge aus der Stromdichte-Spannungskurve (siehe rote Kurve, Abb. 5.2) berechnet. Hier beträgt die Stromausbeute 20%. Demnach fließen 80% der verbrauchten Stromdichte in Nebenreaktionen wie Wasserstoffreduktion und Wasserzersetzung, allerdings ist deren Anteil im Vergleich zum einfachen Elektrolyten durch den neutraleren pH-Wert geringer. Zusätzlich müssen Elektronen zur Spaltung des Komplexes bereitgestellt werden:



Der hier erhaltene Wert der Stromausbeute ist unter Berücksichtigung der pH-Wertänderung und Komplexierung vergleichbar mit Messungen im einfachen wässrigen Elektrolyten sowie mit Daten von Koza und Leistner u.a. [61, 85].

Der Anteil an metallischem Eisen wird aus dem Masseverhältnis  $m_{\text{Fe}}/m_{\text{gesamt}}$  nach der Sauerbrey-Gleichung (Gl. 3.1) und dem Faraday-Gesetz (Gl. 2.5) berechnet. Im Fall des komplexierten Elektrolyten kann der Anteil metallischen Eisens an der gesamten reduzierten Menge zu 95% berechnet werden. Obwohl die Stromausbeute nur etwa 20% beträgt und demzufolge zumindest bei hoher Überspannung nahe des Umkehrpotentials verstärkt Nebenreaktionen stattfinden, ist dieser Wert deutlich höher als bei der Eisenreduktion aus dem einfachen wässrigen Elektrolyten (56%, Kapitel 4.1). Die abnehmende  $\text{H}_3\text{O}^+$ - bzw. zunehmende  $\text{OH}^-$ -Konzentration führt zwar zu einer lokalen Veränderung des pH-Wertes, aber aufgrund der Komplexierung der Eisenionen kaum zur Bildung von unerwünschten Hydroxiden.

Im Vergleich mit vorhergehenden Ergebnissen und Literaturdaten bewirkt die Komplexierung eine deutliche Veränderung des Abscheideverhaltens. Aufgrund der Komplexierung wird das Abscheidepotential von -1110 mV im einfachen Elektrolyten um -140 auf -1250 mV zu negativeren Werten verschoben. Trotz der dadurch verstärkten Wasserstoffentwicklung kommt es nur zu einer sehr geringen Hydroxidbildung.

### 5.2.2 Abscheidung von elementarem Gallium

In Abbildung 5.3 sind in (a) die direkt gemessene Stromdichte  $J$ , die Frequenzänderung  $\Delta f$  und in (b) die berechnete Abscheiderate  $(dm/dt)_{\text{exp}}$  über den Potentialverlauf für den

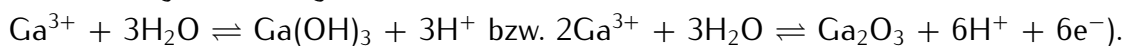
## 5 Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyten

Galliumelektrolyten (0,06 M  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  + 0,12 M  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  + 0,5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,04 M  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , pH 3,0) gezeigt. Zusätzlich ist im unteren Teil auf der rechten Achse die Teilstromdichte der Galliumabscheidung  $J_{\text{Ga}}$  angegeben.

Zum besseren Vergleich mit dem Verhalten bei der Eisenabscheidung sind die Kurven in der gleichen Skalierung aufgetragen. Damit wird deutlich, dass die Frequenzänderungen wesentlich geringer sind. Das Signal-Rauschverhältnis der  $\Delta f$  und  $(dm/dt)_{\text{exp}}$  Kurven ist sehr hoch. Mit einer maximalen Frequenzänderung von 0,6 kHz ist der Betrag noch geringer als beim vergleichbaren Experiment im einfachen Elektrolyten und damit näher an der Empfindlichkeitsgrenze der Quarz-Mikrowaage.

Bei negativer Polarisierung steigt die kathodische Stromdichte (Abb. 5.3a, rote Kurve) beginnend bei -610 mV an. Im Vergleich zur Galliumabscheidung aus einfachem Elektrolyten ist das eine Verschiebung um -110 mV. Im gesamten Stromverlauf können drei Stufen gefunden werden. Bis zu einem Potential von -1200 mV gibt es keine korrespondierende Frequenzänderung, sodass hier Nebenreaktionen wie die  $\text{H}_3\text{O}^-$ -Reduktion und damit die Wasserstofffreisetzung dominieren (I). Bei weiterer Erhöhung des Potentials geht ab -1300 mV der weitere Anstieg der kathodischen Stromdichte mit einer Änderung von  $\Delta f$  einher (II). Hier wird eine Oberflächenbelegung des Quarzes dokumentiert. Die aufgezeichnete Massezunahme ist verhältnismäßig klein. Bis zum Umkehrpotential  $E_{\text{Umkehr.neg}}$  wird eine Frequenzänderung von 0,3 kHz beobachtet.

Nach Umkehrung der Polarisierung sinkt die kathodische Stromdichte,  $\Delta f$  nimmt weiter zu und erreicht ein Maximum von 0,6 kHz bei -1100 mV. Der darauf folgende Bereich (III) zeichnet sich durch ein Plateau der Frequenzänderung bis -610 mV aus. Bei -610 mV setzt langsam eine Frequenzreduktion ein (IV). Ab diesem Potential wird die zuvor deponierte Masse aufgelöst. Bis zum Abbruch der Messung bei 0 mV verbleibt circa zwei Drittel der Masse auf dem Quarz. Die Schicht kann nicht vollständig aufgelöst werden. Während der Auflösung kann kein anodischer Strom abgelesen werden, sodass auch im komplexierten Elektrolyten das beobachtete Abscheide- und Auflöseverhalten chemischen Reaktionen mit Ausfällung und Auflösung von Gallium(hydr)oxiden zuzuordnen ist. Durch die pH-Wertänderung bei negativer Polarisierung wird eine Hydrolyse der Galliumionen im Elektrolyten hervorgerufen:



Diese fallen aus und verursachen die aufgezeichnete Massezunahme. Durch die stetig geringer werdende Protonenreduktion nach Potentialumkehr gehen die (Hydr)Oxide wieder in Lösung und die Masse nimmt anteilig ab. Entweder ist das Material passiviert, sodass die Reoxidation verhindert wird, oder die pH-Wertregulation und die Hydrolyse der Galliumionen sind träge und bis zum Erreichen des Umkehrpotentials  $E_{\text{Umkehr.pos}}$  nicht abgeschlossen. Auch durch die Komplexierung der Galliumionen kann für Potentiale kleiner -1500 mV kein metallisches Gallium abgeschieden werden.

Als Kenngröße der Prozessqualität kann die Stromausbeute mit 4,7 % bestimmt werden.

Vergleichswerte aus der Literatur sind bisher nicht dokumentiert. Die hier erhaltenen Werte und gezogenen Schlussfolgerungen sind aufgrund der geringen Frequenzänderung kritisch zu bewerten.

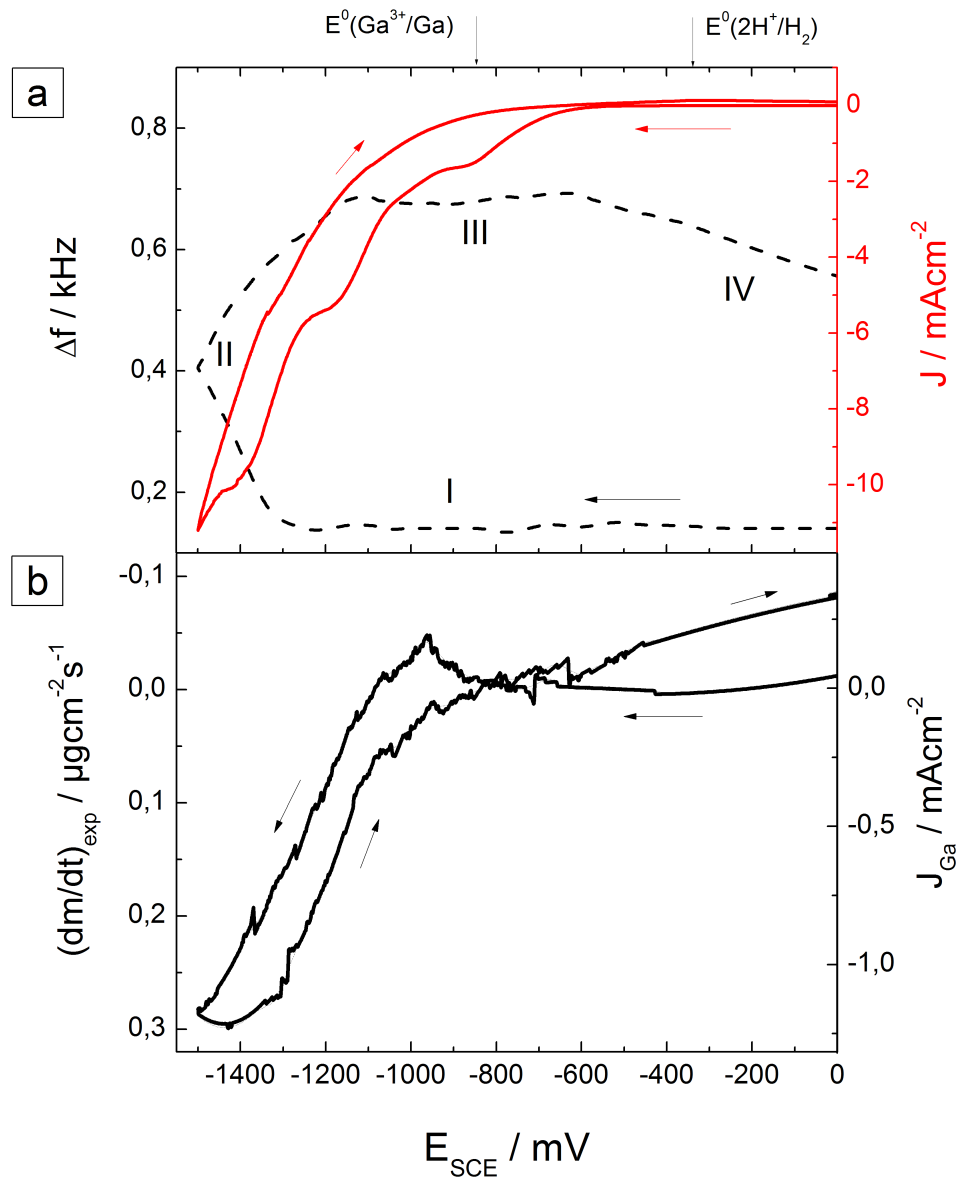


Abb. 5.3: Ergebnisse der Quarz-Mikrowaage-Messung mit  $\text{Na}_3\text{Cit}$  komplexiertem Ga-Elektrolyten. (a) Stromdichte-Spannungs-Kurve (rote, durchgezogene Linie) und Frequenzänderung (schwarze, gestrichelte Linie); (b) Abscheiderate über Potentialverlauf, links; Stromdichteanteil für die Metallabscheidung, rechts. Vorschubrate  $10 \text{ mV/s}$ , Umkehrpotential  $E_{\text{Umkehr.neg}} = -1500 \text{ mV}$ .

## 5 Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyten

### 5.2.3 Fe-Ga-Koabscheidung

In Abbildung 5.4 ist das Abscheideverhalten des Gesamtelektrolyten mit 0,03 M FeSO<sub>4</sub>, 0,06 M Ga<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0,15 M C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, 0,5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> und 0,04 M C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> bei pH 3,0 aufgetragen. Auch hier sind in (a) die direkt gemessene Stromdichte  $J$ , die Frequenzänderung  $\Delta f$  und in (b) die berechnete Abscheiderate  $(dm/dt)_{exp}$  über den Potentialverlauf dargestellt.

Die Auswertung von  $J(E)$  bei negativer Polarisierung zeigt, dass im Gesamtelektrolyten schon ab -500 mV die kathodische Stromdichte ansteigt (Abb. 5.4a, rote Kurve). Bis -900 mV zeigt die Frequenzänderung  $\Delta f$  (Abb. 5.4a, schwarze Kurve) und die Abscheiderate  $(dm/dt)_{exp}$  (Abb. 5.4b) keine Massebelegung des Quarzes. In diesem Bereich (I) finden allein Nebenreaktionen statt. Ab -900 mV nimmt die Frequenz langsam zu, es wird Material abgeschieden (II). Dieses Potential stimmt mit dem im Fe-Cit Elektrolyten überein. Wird die Überspannung weiter erhöht, kann ab -1030 mV eine stärkere Frequenzänderung und ein deutliche Zunahme der Abscheiderate abgelesen werden.

Wie auch schon in den vorangegangenen Versuchen nimmt nach Umkehrung der Polarisierung bis -950 mV die Quarzbelegung weiter zu. Im Anschluss wird bis -530 mV bei einem geringen kathodischen Strom für  $\Delta f$  ein Plateau beobachtet. Der Übergang zu anodischen Strombedingungen erfolgt bei dieser Messung bei -540 mV und ist deutlich positiver als im unkomplexierten Gesamtelektrolyten. Das sich anschließende Auflöseverhalten (IV) kann in zwei Stufen eingeteilt werden. Im Stromverlauf  $J(E)$  (Abb. 5.4a, rote Kurve) treten zwei nicht gut separierte lokale Maxima bzw. ein Auflösepeak mit Schulter bei -247 und -170 mV auf.  $\Delta f$  (Abb. 5.4a, schwarze Kurve) zeigt im Verlauf der Reduzierung einen Knick bei -225 mV. Besonders gut ist das zweistufige Verhalten bei Auswertung der Abscheiderate  $(dm/dt)_{exp}$  zu sehen. Diese zeigt zwei gut separierte Auflösepeaks bei -260 und -210 mV mit einer Senke bei -240 mV. Diese Maxima können keinem Verhalten der Einzelelementelektrolyte zugeordnet werden. Die gesamte Auflösung der zuvor reduzierten Masse findet unter anodischen Bedingungen stattfindet und die Auflösung ist nur auf elektrochemische Oxidation, nicht aber auf chemische Auflöseprozesse zurückzuführen. Das legt die Vermutung nahe, dass zwei Phasen gebildet wurden, die aufgrund unterschiedlicher Stabilität (z.B. durch unterschiedliche Zusammensetzung und/oder Struktur) bei verschiedenen Potentialen aufgelöst werden. Eine Korrelation mit den Werten für reines Fe oder Ga kann nicht gefunden werden.

Die Stromausbeute wird aus dem Verhältnis der anodischen zur kathodischen Ladungsmenge  $Q_{anodisch}/Q_{kathodisch}$  zu 14,8% bestimmt und ist damit gegenüber der Abscheidung aus Fe-Cit-Elektrolyten geringer. Vergleichswerte aus der Literatur sind bisher nicht bekannt.

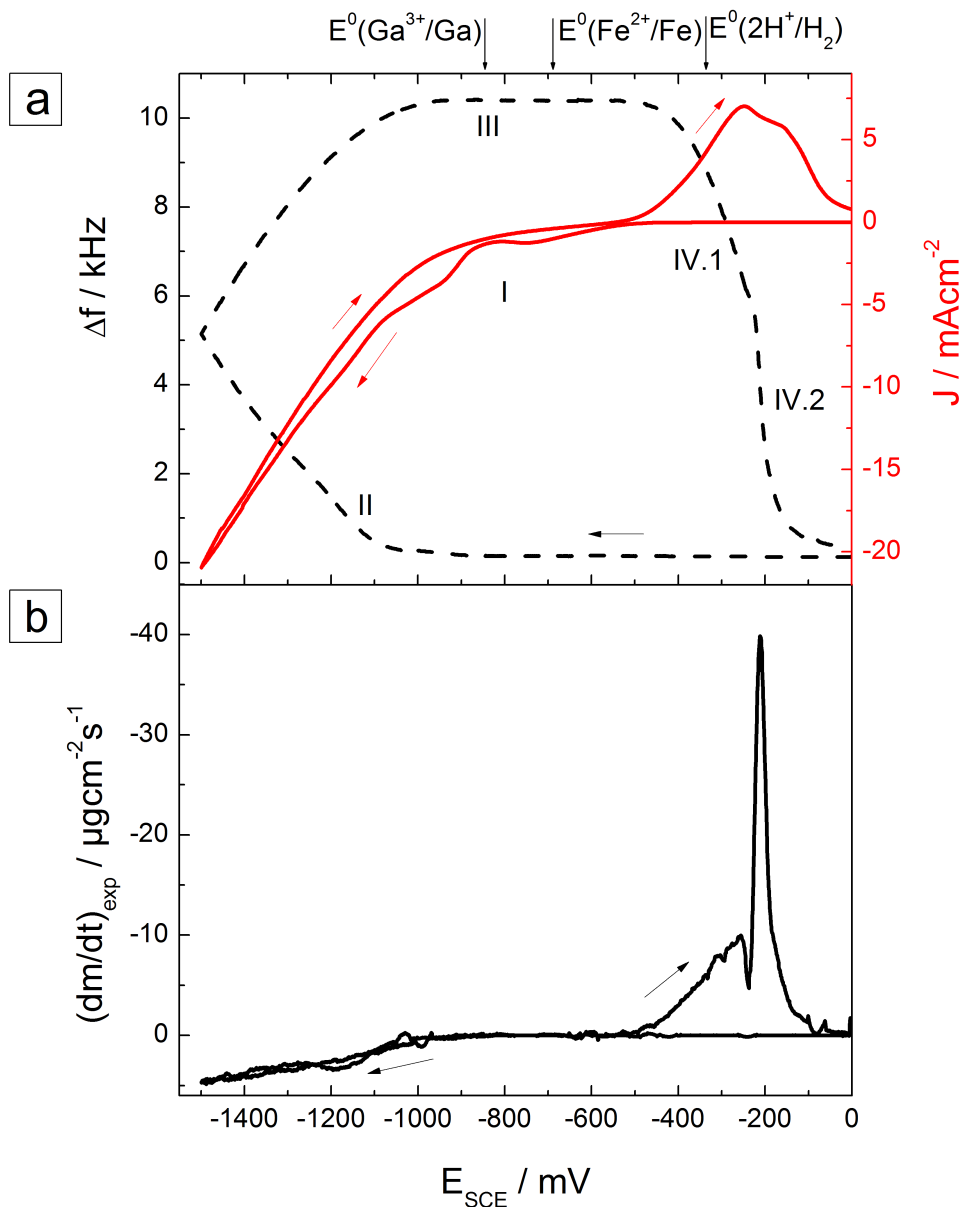


Abb. 5.4: Ergebnisse der Quarz-Mikrowaage-Messung im komplexierten Fe-Ga-Elektrolyten. (a) Stromdichte-Spannungs-Kurve (rote, durchgezogene Linie) und Frequenzänderung (schwarze, gestrichelte Linie); (b) Abscheiderate über Potentialverlauf. Vorschubrate 10 mV/s, Umkehrpotential -1500 mV.

Ein Ansatz zur Unterscheidung der abgeschiedenen Phasen wird anhand von Stromdichte-Potential-Kurven mit unterschiedlichen Umkehrpotentialen durchgeführt. In Abbildung 5.5 sind exemplarisch in (a) die Stromdichte  $J(E)$  und in (b)  $(dm/dt)_{\text{exp}}(E)$  für die Umkehrpotentiale  $E = -1500$  und  $-1300$  mV mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s gezeigt. Die Auswertung der Messkurven bei negativer Polarisierung zeigt für beide Messungen einen beginnenden Anstieg von  $J(E)$  ab  $-560$  mV (I), wobei keine Frequenzänderung aufgezeichnet wird. Auffällig ist, dass im Bereich bis  $-1000$  mV die Stromdichte bei der Messung mit einem Umkehrpotential von  $-1300$  mV (schwarze Kurve) einen negativeren Wert

## 5 Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyten

annimmt als bei der Messung bis  $-1500\text{ mV}$ .

Ab  $-1100\text{ mV}$  wird zur weiteren Erhöhung der Stromdichte die Änderung der Frequenz und der Abscheiderate gemessen (II). Nach Umkehren der Polarisierung sind im Bereich der Auflösung für beide Kurven unterschiedliche Maxima erkennbar: die rote Kurve zeigt ein einziges Maximum bei  $-530\text{ mV}$ , das wie im Fall des Fe-Cit-Elektrolyten bei  $-700\text{ mV}$  beginnt. Dieses ist auch bei Umkehren der Polarisierung bei  $-1500\text{ mV}$  erkennbar. Zusätzlich taucht ein weiteres, globales Maximum bei  $-410\text{ mV}$  auf. Eine Schulter bei  $-270\text{ mV}$  könnte auch Messartefakt sein. Alle Oxidationsprozesse finden unter anodischen Strombedingungen statt. Es wird damit deutlich, dass nur elektrochemische Auflösung stattfindet. Das vorher deponierte Material wird oxidiert.

Mit den Messungen kann gezeigt werden, dass im Potentialbereichen bis  $-1300\text{ mV}$  andere (metallische) Depsite erzeugt werden als bei einer Abscheidung im Bereich zwischen  $-1300$  bis  $-1500\text{ mV}$ . Bis  $-1300\text{ mV}$  wird nur eine Phase gebildet. Eine weitere, die ein höheres Oxidationspotential benötigt, entsteht erst im Bereich zwischen  $-1300$  und  $-1500\text{ mV}$ . Vermutlich wird bis  $-1300\text{ mV}$  reines Eisen und erst bei höheren Überspannungen eine Fe-Ga-Phase abgeschieden.



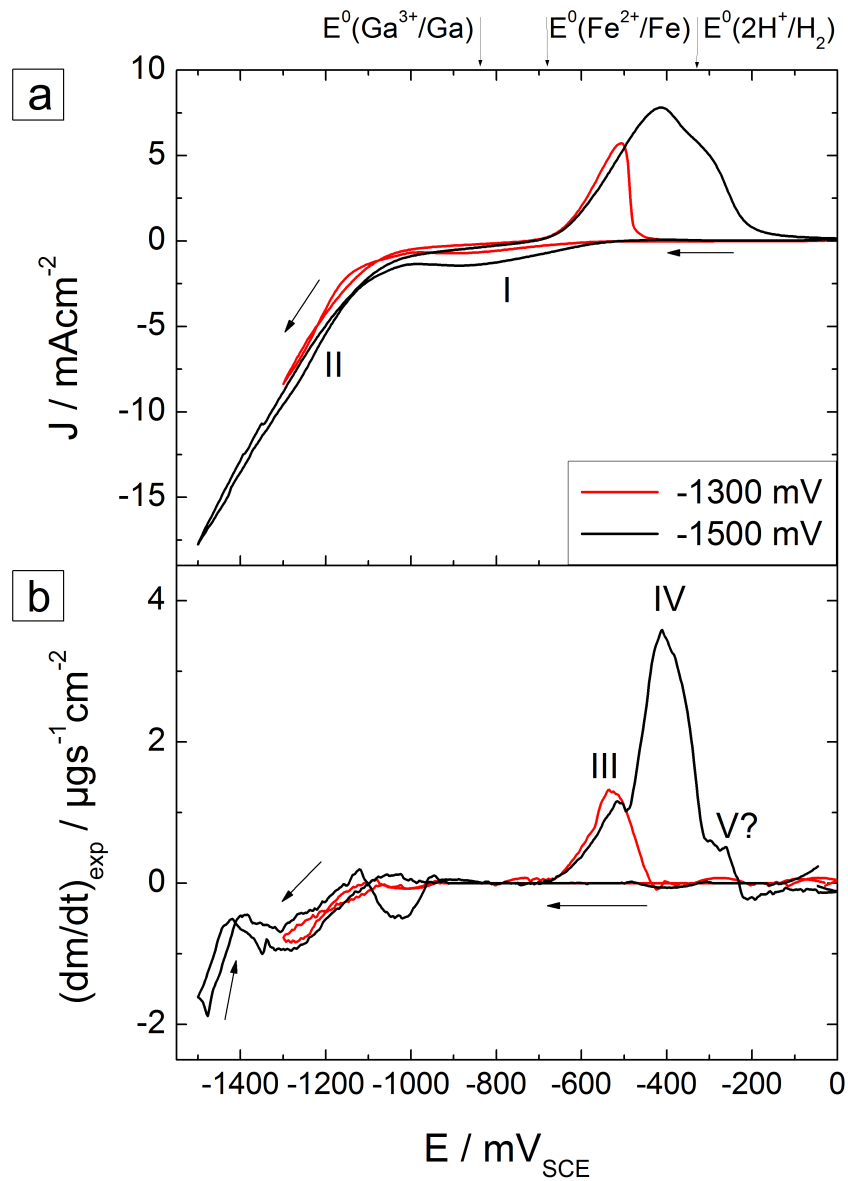


Abb. 5.5: Ergebnisse der Quarz-Mikrowaage-Messungen im komplexierten Fe-Ga-Elektrolyten mit unterschiedlichen Umkehrpotentialen. (a) Stromdichte-Potential-Kurven für die Umkehrpotentialen von -1300 mV (schwarze Linie) und -1500 mV (rote Linie), (b)  $(dm/dt)_{\text{exp}}(E)$ ; jeweils mit einer Vorschubrate von 10 mV/s.

### 5.3 Elektrolytstabilität

Die Elektrolytstabilität wird unter unterschiedlichen Gesichtspunkten beurteilt: Stabilität bei Alterungsversuchen mit gleichem Elektrolyten, Dauerversuche in Form einer Schichtdickenreihe sowie anhand der Langzeitstabilität mit CVs und Schichtpräparation über mehrere Wochen. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten zusammengestellt.

#### 5.3.1 Alterungsversuch

Der Alterungsversuch im komplexierten Elektrolyten wird mit einem Elektrolyten der Zusammensetzung 0,03 M  $\text{FeSO}_4$ , 0,06 M  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,15 M  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ , 0,5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und 0,04 M  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  mit einem pH-Wert von 3,0 durchgeführt. Das Experiment wird als Langzeitmessung mit 12 aufeinanderfolgenden CVs mit jeweils drei Zyklen im selben Elektrolyten auf gleicher Arbeitselektrode angesetzt. Die Parameter der zyklischen Voltammetrie werden an die vorhergehenden Versuche angeglichen: 3x (OCP  $\triangleright$  -1500 mV  $\triangleright$  0 mV). Der Vorschub wurde mit 10 mV/s und als Arbeitselektrode wurde Au-Substrat gewählt. Zwischen den Versuchen wurde jeweils 60 min Pause eingehalten. In Abbildung 5.6 ist von jeder Messung der erste Zyklus aufgetragen sowie im Vergleich der erste Zyklus im frischen Elektrolyten (durchgeführt sieben Stunden vor dem Alterungsversuch).

Die Beurteilung der dokumentierten pH-Wert-Änderung lässt einen ersten Schluss auf die Elektrolytstabilität zu: im frischen Elektrolyt wird der pH-Wert auf 3,0 eingestellt und bleibt über mindestens 20 min stabil bei diesem Wert. Zu Beginn des Alterungsversuchs (nach sieben Stunden) konnte eine leichte Absenkung des pH-Wertes auf 2,94 gemessen werden. Nach der letzten Messung ist der pH-Wert weiter leicht auf 2,90 reduziert, bleibt aber ohne Schwankungen während der Analyse bei diesem Wert. Diese Veränderung deutet an, dass der Elektrolyt stabil ist, aber dennoch einer leichten Veränderung unterliegt. Im hier dokumentierten Rahmen wird davon ausgegangen, dass die Veränderungen minimal und für den Alterungsversuch nicht ausschlaggebend sind. Die Löslichkeits- und Abscheidebedingungen (vgl. Pourbaix-Diagramme für Fe und Ga [58]) werden somit nicht beeinflusst.

Die Auswertung der Voltammetriemessungen zeigt nur für den frischen Elektrolyt eine Abweichung des Abscheide- und Auflösungsverhaltens. Diese Abweichung ist vorwiegend bedingt durch die Oberflächenaktivierung der neuen Arbeitselektrode. Die Betrachtung der Alterungszyklen macht deutlich, dass alle folgenden den gleichen Kurvenverlauf aufweisen. Der anodische und kathodische Polarisierungsverlauf sind gleichbleibend.

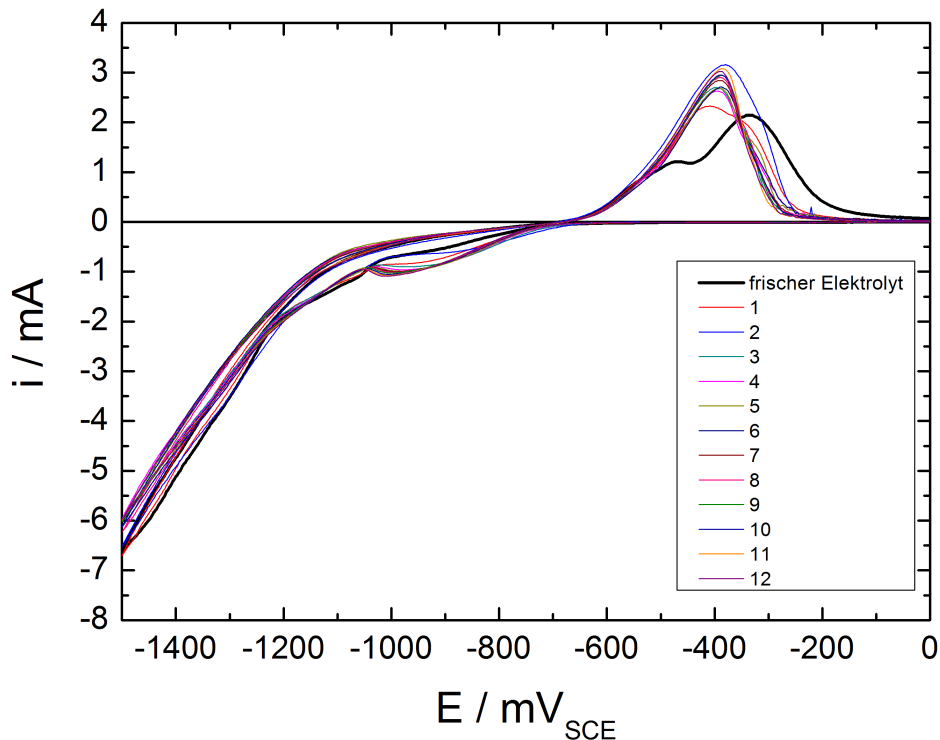


Abb. 5.6: Alterungsversuch im komplexierten Elektrolyten. Dafür werden CVs mit frisch hergestelltem Elektrolyten sowie 12 CVs im selben Elektrolyten auf gleichem Substrat durchgeführt; Wartezeit zwischen den Versuchen 60 min. Aufgetragen ist jeweils der erste Zyklus.

Im  $J(E)$ -Verlauf kann der Nulldurchgang bei negativer Polarisierung für Versuch 0 (frischer Elektrolyt) mit circa  $-590\text{ mV}$  geringfügig früher als für die Folgenden abgelesen werden. Der frische Elektrolyt weist zwei Reduktionsschultern bei ca.  $-1050$  und  $-1230\text{ mV}$  auf. Die Versuche des Dauerexperiments zeigen nur einen einzelnen, gut separierten Reduktionsschritt bei circa  $-1060\text{ mV}$ . Alle Versuche erreichen beim Umkehrpotential eine maximale Stromstärke von 6 bis 7 mA. Bei positiver Polarisierung hat der frische Elektrolyt seinen Nulldurchgang bei  $-684\text{ mV}$ ; die Alterungsversuche bei circa  $-680\text{ mV}$ . Er weist damit eine irrelevante Verschiebung auf. Der frische Elektrolyt hat zwei Auflösemaxima bei  $-470$  und  $-335\text{ mV}$ ; die Folgeversuche ein einzelnes zwischen  $-390$  und  $-380\text{ mV}$ . Ein Grund für diese Peakseparation im frischen Elektrolyten kann in der Oberflächenaktivierung der Arbeitselektrode gefunden werden. Ein weiterer Grund könnte in der zeitabhängigen Bildung der Fe- und Ga-Cit-Komplexe liegen. Für das System Ga-Cit konnte gezeigt werden, dass der Komplex innerhalb von Sekunden [56] bzw. Minuten [53] gebildet wird und stabil ist. Vergleichbare Untersuchungen zum Fe-Cit-Komplex sind in der Literatur nicht dokumentiert. Möglicher Weise ist erst nach einer Ruhe- und Reaktionszeit von bis zu sieben Stunden der Fe-Cit-Komplex voll ausgebildet und stabil.

Auffällig ist, dass mit fortschreitender Zykluszahl der maximal aufgezeichnete anodische Strom größer wird. Exemplarisch wurde die Ladungsmenge der anodischen Stromkurve für die Versuche 0, 4, 8 und 12 berechnet. In Versuch 0 wurde  $Q_0 = 54,2\text{ mAs}$  bestimmt.

## 5 Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyten

Die Versuche der Elektrolytalterung sind ungefähr gleichbleibend mit  $Q_4 = 49,5 \text{ mAs}$ ,  $Q_8 = 51,4 \text{ mAs}$  und  $Q_{12} = 51,3 \text{ mAs}$ . Die Ladungsmenge ist nur für den Versuch aus frischem Elektrolyten abweichend. Bei den Folgenden bleibt auch die Ladungsmenge in etwa gleich.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der modifizierte Elektrolyt über eine Vielzahl von Versuchen stabil ist und wiederverwendet werden kann. Es sollte dennoch darauf geachtet werden, dass die Komplexierung der Metallionen vollständig ist. Demzufolge soll der Elektrolyt erst nach einer Reaktionszeit von bis zu sieben Stunden für Abscheideversuche eingesetzt werden.

### 5.3.2 Beurteilung der Langzeitstabilität während der Abscheidung

Für die Beurteilung der Langzeitstabilität während der Abscheidung werden Schichten mit potentiostatischer Abscheidung hergestellt. Die Gesamtprozesszeit beträgt dabei 600/ 1200/ 1800 und 2400 s. Die Schichten werden bezüglich ihrer Oberflächenmorphologie, Zusammensetzung und Dicke beurteilt.

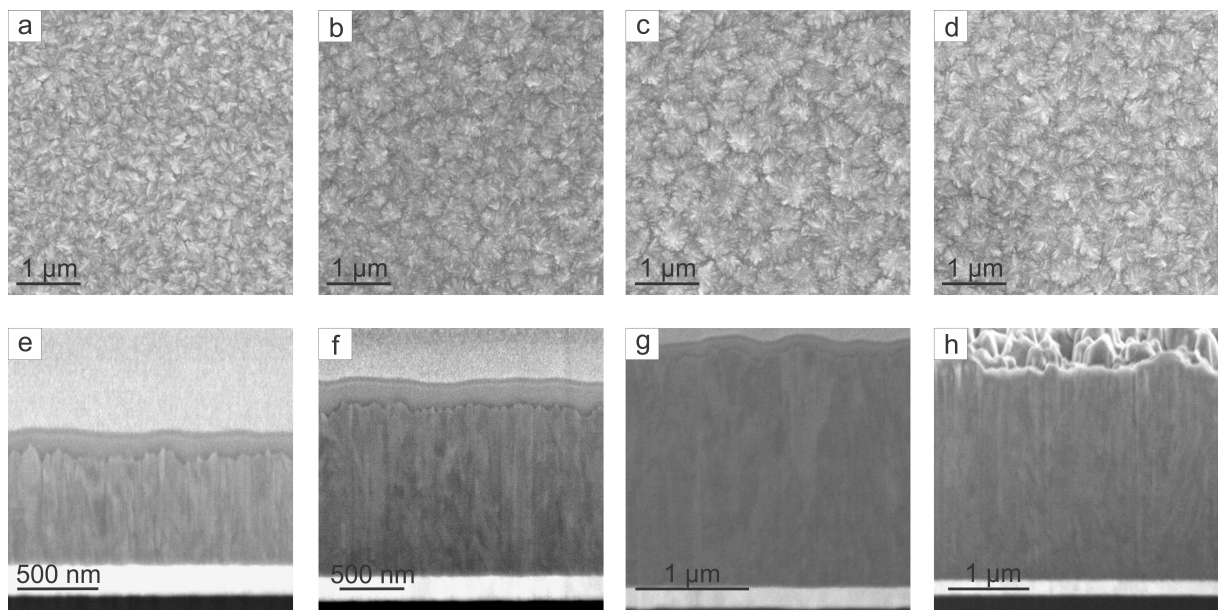


Abb. 5.7: REM-Oberflächen- und FIB-Querschnittsaufnahmen der Schichtdickenreihe aus komplexiertem Elektrolyten (0,03 M  $\text{FeSO}_4$ , 0,06 M  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,15 M  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ , 0,5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und 0,04 M  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , pH 3,0;  $t = 600/ 1200/ 1800$  und  $2400 \text{ s}$ ).

Die REM-Aufnahmen (Abb. 5.7a-d) zeigen, dass die Oberflächenmorphologie gleichbleibend gut ist. Mit zunehmender Abscheidedauer werden die sichtbaren Körner an der Oberfläche größer. Dieses Verhalten ist hinreichend bekannt, dokumentiert und charakterisiert (z.B. [89]).

Aus allen vier Schichten werden mit FIB-Technik Querschnittsansichten präpariert und im REM aufgenommen (Abb. 5.7e-h). Es können weder Fehler noch Einschlüsse in den

Schichten gefunden werden. Die statistische Auswertung der Schichtdicke mit der Auswertesoftware iTEM in Abbildung 5.8b zeigt, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen Abscheidedauer und resultierender Schichtdicke gibt. Auch nach sehr langer Abscheidedauer werden kontinuierlich Metallionen reduziert.

Wie in Abbildung 5.8a abzulesen, ist die integrale Zusammensetzung der resultierenden Schichten im Rahmen des methodischen Fehlers der EDX-Messung ( $\pm 2$  at.%) gleichbleibend und liegt im Bereich der Zielzusammensetzung (markiert in grau) von  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  mit  $x = 20 \pm 5$  at.%. Eine Veränderung des Elektrolyten und eine damit verbundene Veränderung der Schichtzusammensetzung ist trotz geringer Ionenkonzentration nicht festzustellen.

Fazit dieser Versuchsreihe ist, dass der Elektrolyt auch bei langer Benutzung stabil ist. Im Verlauf der Abscheidung mit einer maximalen Prozessdauer von 2400 s treten keine Veränderungen im Elektrolyten auf, die eine Änderung der optisch zu beurteilenden Eigenschaften hervorrufen.

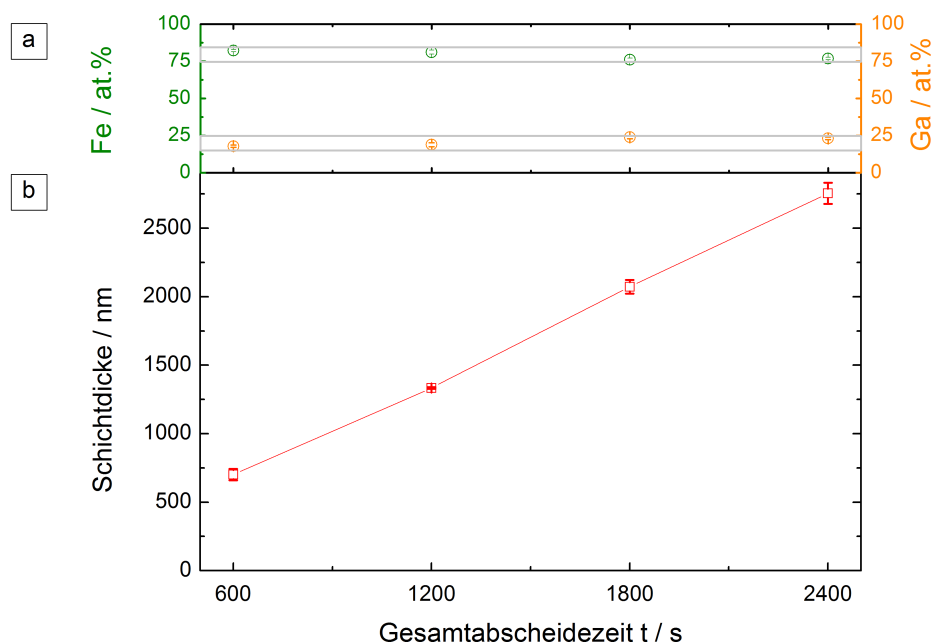


Abb. 5.8: Auswertung der Schichtdickenreihe zur Beurteilung der Prozessstabilität im komplexierten Elektrolyten (0,03 M  $\text{FeSO}_4$ , 0,06 M  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,15 M  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ , 0,5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und 0,04 M  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , pH 3,0;  $t = 600/1200/1800$  und 2400 s): (a) Abhängigkeit der integralen Zusammensetzung von der Gesamtabscheidedauer  $t$ . In grau ist der Bereich der gewünschten Zusammensetzung gekennzeichnet. (b) Abhängigkeit der Schichtdicke von der Gesamtabscheidedauer  $t$  (Auswertung der FIB-Querschnitte mit iTEM).

## 5.3.3 Langzeitalterung

Zur Einschätzung der Langzeitstabilität des Elektrolyten wurde der komplexierte Elektrolyt luftdicht verschlossen und mit vermindertem Lichteinfluss bei RT gelagert. Für jeden Versuch werden 20 ml entnommen und jeweils nach 2, 3, 6 und 16 Tagen CVs mit drei Zyklen gemessen. In Abbildung 5.9 ist jeweils der erste Zyklus aufgetragen. Auch hier ist wie im Alterungsversuch nur der Kurvenverlauf für den frisch hergestellten Elektrolyten von den anderen abweichend. Die Kurven der Versuche nach 6 und 16 Tagen sind im kathodischen Verlauf sehr ähnlich und weichen nur in Form und Höhe des anodischen Peaks leicht ab. Bei allen Versuchen kann der Übergang von kathodisch zu anodisch bei  $-660\text{ mV}$  ausgelesen werden. Eine geringe Abweichung von  $30\text{ mV}$  ist für die Probe nach 16 Tagen zu verzeichnen. Hier scheinen Veränderungen im Elektrolyten nachweisbar zu sein. Die anodische Ladungsmenge zur Oxidation des vorher deponierten Materials wird mit zunehmendem Elektrolytalter größer. Nach sechs Tagen wird ein kleiner Anstieg von  $52$  auf  $56\text{ mAs}$  berechnet. Da die Masse des deponierten Materials von der Ladungsmenge zur Oxidation dieses Materials abhängig ist, kann auf eine leichte Massezunahme mit fortschreitendem Elektrolytalter geschlossen werden. Folglich sind nach sechs Tagen erste Veränderungen im Elektrolyten nachweisbar. Nach 16 Tagen sind diese noch stärker ausgeprägt.

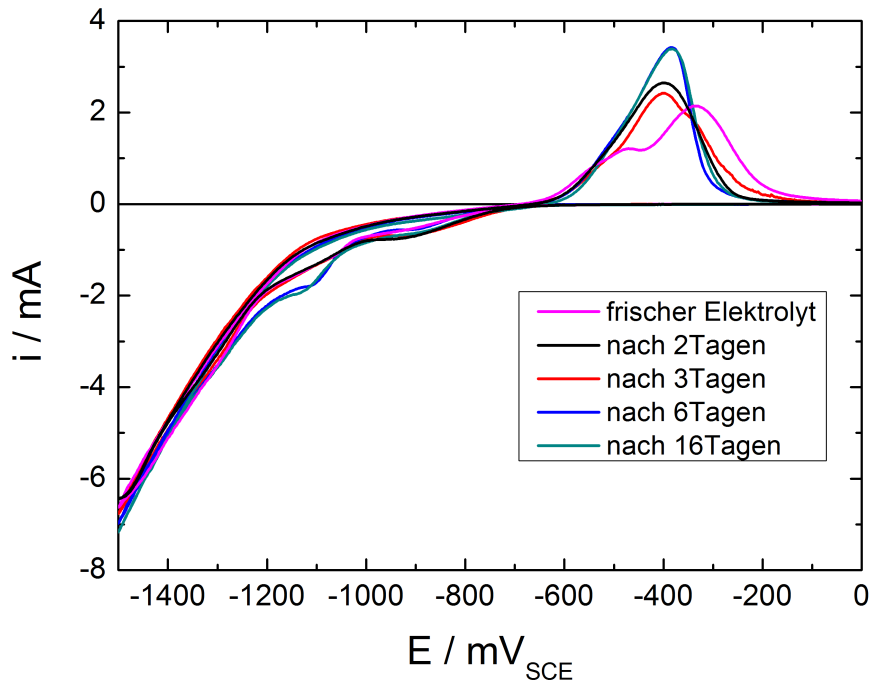


Abb. 5.9: CVs zur Langzeitstabilität des modifizierten Elektrolyten ( $0,03\text{ M FeSO}_4$ ,  $0,06\text{ M Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $0,15\text{ M C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ ,  $0,5\text{ M H}_3\text{BO}_3$  und  $0,04\text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , pH 3,0); Vorschub  $10\text{ mV/s}$ .

### 5.3.4 Zusammenfassung

Die Versuche zur Elektrolytstabilität lassen sich damit zusammenfassen, dass der modifizierte Elektrolyt über eine Vielzahl von Versuchen sowie über eine, wenn nicht sogar zwei Wochen, nur geringen mit Zyklovoltamogrammen oder optischen Methoden nachweisbaren Veränderungen unterliegt. Demnach kann der Elektrolyt mehrfach und über einen vergleichbar langen Zeitraum eingesetzt werden, ohne die Depositionseigenschaften zu beeinflussen.

## 5.4 Herstellung und Charakterisierung dünner Schichten

## 5.4.1 Potentiostatische Abscheidung

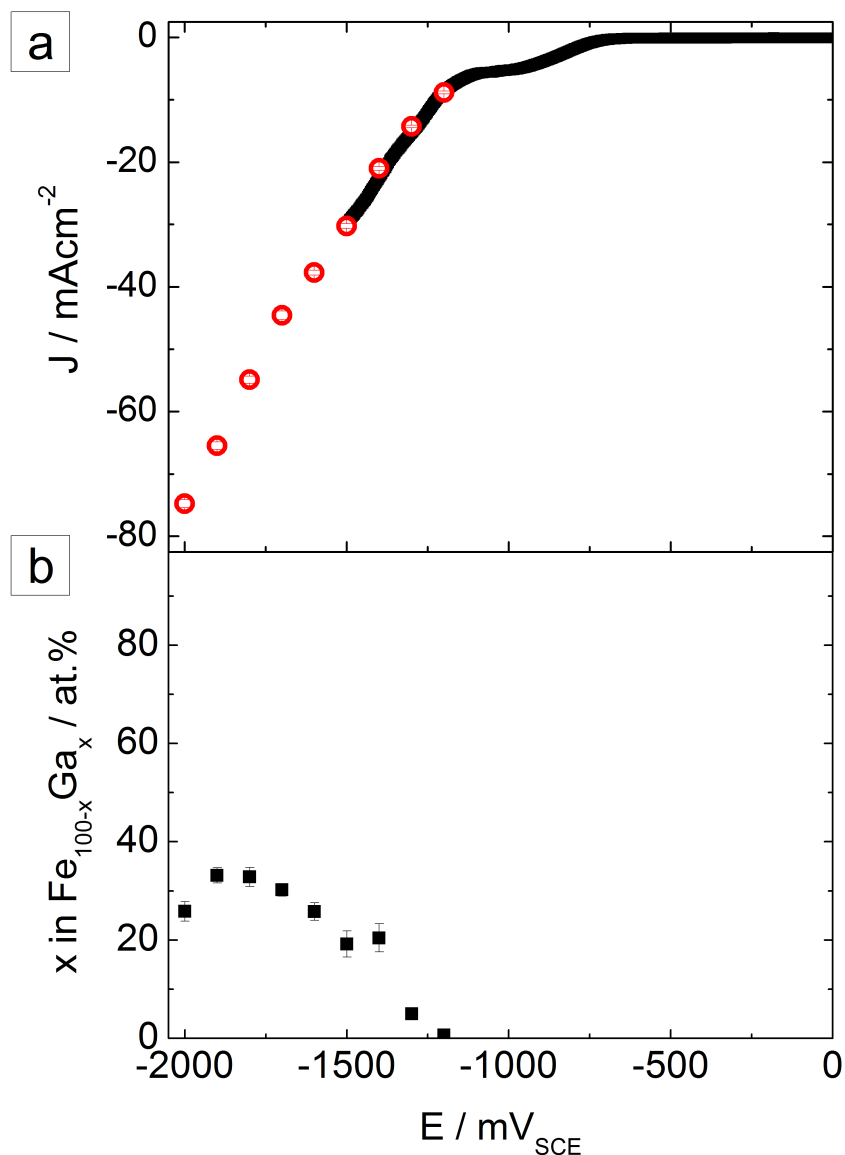


Abb. 5.10: Herstellung dünner Fe-Ga-Schichten aus komplexiertem Elektrolyten: (a) kathodische Stromdichte-Potentialkurve  $J(E)$  (schwarze Linie) bei negativer Polarisierung im Bereich zwischen 0 und -2000 mV; Vorschubgeschwindigkeit 10 mV/s. Rote Kreise: Mittelwert und Standardabweichung der Stromdichte bei potentiostatischer Abscheidung. (b) Abhängigkeit der Zusammensetzung der Fe-Ga-Legierung vom Abscheidepotential bei potentiostatischer Abscheidung ( $t = 10$  min).

Der Potentialbereich für eine Legierungsbildung von  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  ( $x = 20 \pm 5$  at.%) wurde mithilfe von Stromdichte-Potential-Kurven und einer Potentialreihe bestimmt. Abbildung 5.10a zeigt den Kurvenverlauf im Bereich zwischen 0 und -2000 mV. Zusätzlich ist der Mittelwert mit Standardabweichung der Stromdichte bei potentiostatischer Abschei-



ung aufgetragen (rote Kreise). Hier wird deutlich, dass die Stromdichte dem Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve folgt. Im Gegensatz zur Abscheidung aus unkomplexiertem Elektrolyten ist das Abscheideverhalten auch bei hohen Überspannungen gleichbleibend und die Standardabweichung gering. Eine Unterdrückung der Wasserstoffbildung und Wasserzersetzung durch Komplexierung ist erfolgreich.

Die integrale Zusammensetzung, gemessen mit EDX, ist in Abbildung 5.10b aufgetragen. Für -1200 und -1300 mV ist der zulegierte Galliumgehalt ( $\leq 5$  at.%) sehr gering. Es wird überwiegend Eisen abgeschieden. Dies bestätigt die Ergebnisse der Quarz-Mikrowaage-Messungen in Abschnitt 5.2.3, Abbildung 5.5. Ab -1400 mV wird Gallium zulegiert (Abb. 5.5). Zwischen -1400 und -1600 mV liegt die Zusammensetzung im Bereich der gewünschten  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  ( $x = 20 \pm 5$  at.%) Legierung. Bei weiter erhöhter Überspannung erreicht der Galliumgehalt der deponierten Schichten sein Maximum bei 33 at.%. Die Standardabweichung der integralen Schichtzusammensetzung ist auch bei hoher Überspannung geringer als für die Schichten aus unkomplexiertem Elektrolyten. Die resultierenden Schichten haben eine homogenere Elementverteilung. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Stabilität von Elektrolyt und Abscheideprozess. Ab -1700 mV steigt der im EDX gefundene Sauerstoffgehalt drastisch an. Der Potentialbereich zur weiteren Schichtpräparation wird damit zwischen -1400 und -1600 mV eingegrenzt.

Abbildung 5.11 zeigt exemplarisch eine bei  $E = -1500$  mV für 600 s auf Au-Substrat deponierte Schicht (a) im Detail und (b) in der großflächigen Übersicht. Die Morphologie der Schicht ist gleichbleibend gut und vergleichbar mit anderen Fe-Ga-Depositaten (vgl. z.B. Abb. 5.7a-d).

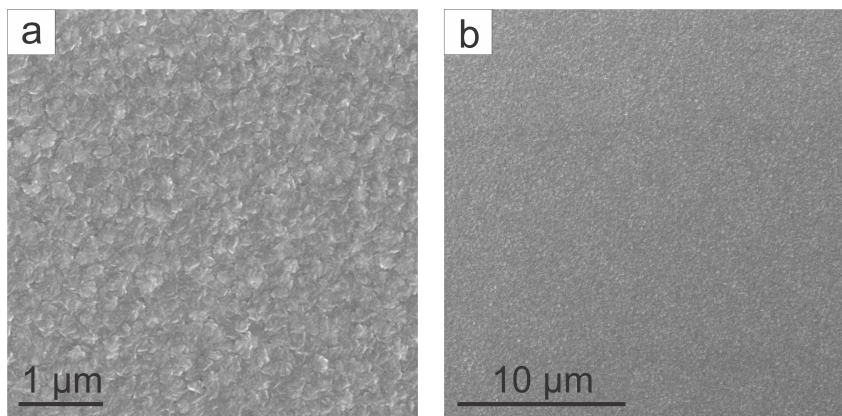


Abb. 5.11: REM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie einer potentiostatisch abgeschiedenen Fe-Ga-Schicht aus komplexiertem Elektrolyten (a) in Detailaufnahme und (b) als Übersichtsbild ( $E = -1500$  mV,  $t = 600$  s, Au-Substrat).

### 5.4.2 Alternierende potentiostatische Abscheidung

Im Vergleich zu dem Versuch mit unkomplexiertem Elektrolyten wird eine gepulste Abscheidung mit dem Versuchsaufbau der Quarzmikrowaage durchgeführt und die Oberflächen-

## 5 Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyten

belegung der Elektrode in-situ aufgezeichnet. In Abbildung 5.12 ist das Abscheideregime und die Systemantwort gezeigt. Der Elektrolyt enthält 0,03 M  $\text{FeSO}_4$ , 0,06 M  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,15 M  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ , 0,5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und 0,04 M  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  und hat einen pH-Wert von 3,0. Das Abscheideregime wurde mit  $E_1 = -1500$  mV,  $E_2 = -900$  mV, bei  $t_1 = t_2 = 10$  s gewählt. Nach 140 s musste der Versuch abgebrochen werden, da die maximale Belegungsichte des Quarzes erreicht war.

Der gesamte  $J(t)$ - und  $\Delta f(t)$ -Verlauf wiederholt sich regelmäßig. Es ist ein geringfügiger, aber konstanter Rückgang der kathodischen Stromdichte in  $E_1$  (rote Kurve) mit der Zyklenzahl zu beobachten. Die anodische Stromdichte des Ruhepulses bleibt nach einem kurzen Überschwingen 0,5 mA unterhalb der Nulllinie. Die aufgezeichnete Frequenzänderung (in schwarz, gestrichelt) steigt im Abscheidepuls an, was einer Massezunahme entspricht. Im Gegensatz zur Abscheidung aus einfachem Elektrolyten bleibt  $\Delta f(t)$  hier im Ruhepuls  $E_2$  konstant. Trotz geringfügig negativem Strom findet keine weitere Abscheidung oder Auflösung statt, sodass Konzentrationsgradienten weitgehend ausgeglichen werden können. Dem System ist es möglich, den pH-Wert und die Konzentrationsunterschiede an der Elektrodenoberfläche auszugleichen. Für den jeweils folgenden Puls herrschen damit an der Abscheidedefront vergleichbare Ausgangsbedingungen.

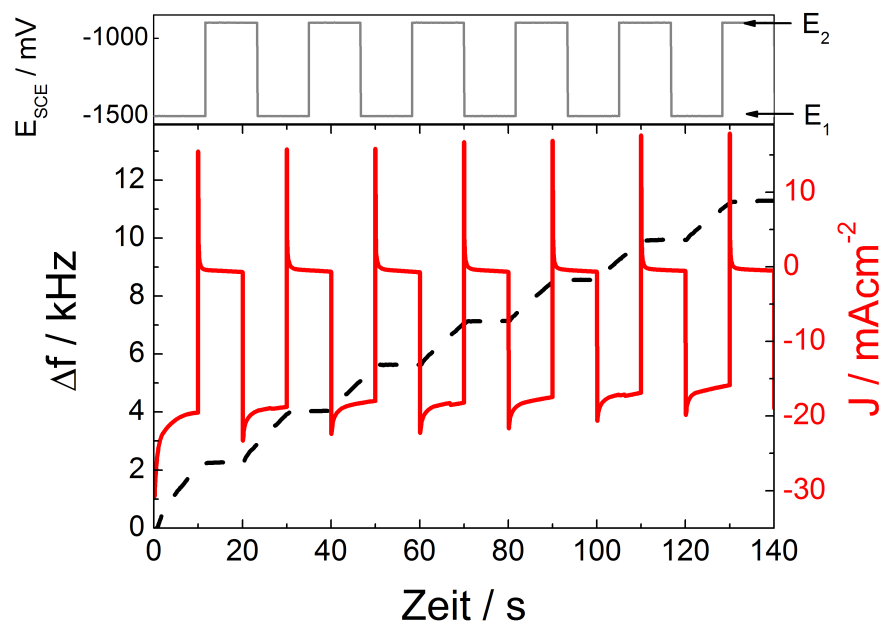


Abb. 5.12: Quarz-Mikrowaage-Messung bei gepulster Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyt. Der obere Teil beschreibt das Potentialregime:  $E_1 = -1500$  mV,  $E_2 = -900$  mV, alternierend angelegt für  $t_1 = t_2 = 10$  s und aufgetragen über eine Gesamtzeit von 140 s. Im unteren Teil sind die gemessene Stromdichteantwort in rot und die Frequenzänderung in schwarz über die Zeit aufgetragen.

Insgesamt ist die Abscheidung gleichmäßiger als im unkomplexierten Elektrolyten. Im Ruhepuls  $E_2$  wird kein Material aufgelöst. Die zuvor deponierte Schicht ist bei  $E_2 =$

-900 mV stabil. Zusammen mit den Ergebnissen der CV-Analysen in den Quarzmikrowaagemessungen (Abschnitt 5.2) wird deutlich, dass der vorher vorgestellte Abscheidemechanismus mit induzierter Koabscheidung von Fe-Ga und paralleler Hydroxidbildung hier nicht stattfindet. Fe und Ga werden weiterhin induziert koabgeschieden. Die Komplexierung unterdrückt die Bildung und Sedimentation von oxidischen Spezies. Die Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass sogar mit potentiostatischer Abscheidung direkt sauerstoffarme Schichten hergestellt werden können.

### 5.4.3 Strukturanalyse

Die Strukturanalyse wurde mit  $(\theta - 2\theta)$ -Messungen durchgeführt. In Abbildung 5.13 ist das XRD-Diagramm für eine  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ -Schicht gezeigt. Diese wurde potentiostatisch mit  $E = -1500 \text{ mV}$  für  $t = 600 \text{ s}$  auf einem Si-AuCu-Substrat abgeschieden.

Das Röntgendiffraktogramm ist vergleichbar mit den Proben aus unkomplexiertem Elektrolyten auf Si-Substrat. Neben dem Hauptreflex der (110)  $\alpha\text{-Fe}_3\text{Ga}$ -Phase bei  $51,8^\circ$  kann nur der (211)-Reflex der  $\alpha\text{-Fe}_3\text{Ga}$ -Phase mit geringer Intensität nachgewiesen werden. Alle weiteren zu erwartenden Reflexe zeigen keine Intensität. Demnach wird die  $\alpha\text{-Fe}_3\text{Ga}$  Phase mit bevorzugter (110)-Orientierung gebildet. Dieses Verhalten ist bei Fe-Ga-Abscheidung auf nicht texturiertem Substrat zu erwarten. Mittels Texturanalyse wurde die bevorzugte (110)-Fasertextur bestätigt.

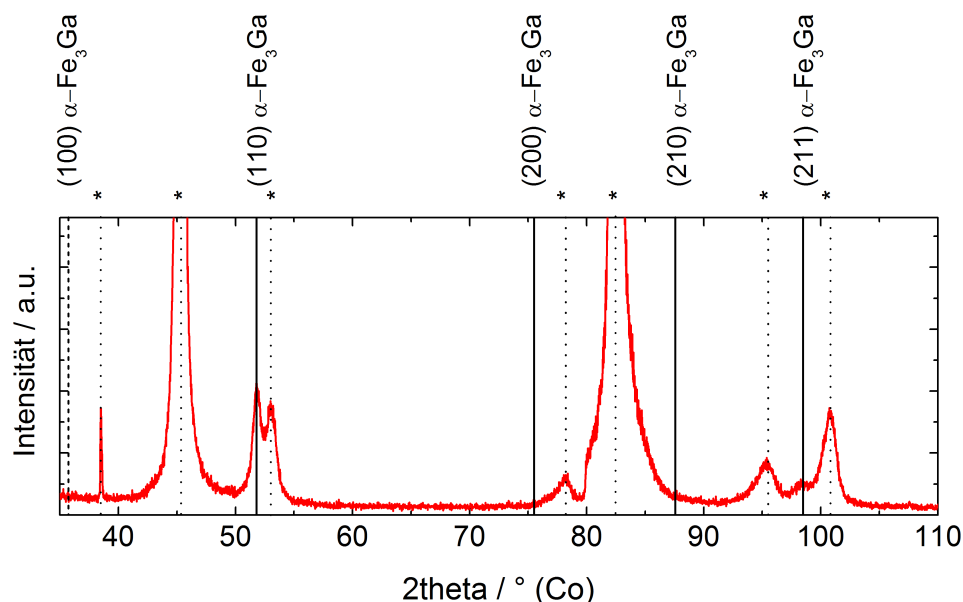


Abb. 5.13:  $(\theta - 2\theta)$ -Messung einer  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ -Schicht aus komplexiertem Elektrolyten auf Si-Au-Substrat, abgeschieden bei  $E = -1500 \text{ mV}$  für  $t = 600 \text{ s}$ . Die  $\alpha\text{-Fe}_3\text{Ga}$ -Reflexe sind mit der jeweiligen Phase beschriftet. Die Substratreflexe (Si,  $\text{CaCO}_3$  und Au) sind mit einem Stern markiert.

## 5 Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyten

### 5.4.4 Querschnittsuntersuchung

Die Eigenschaften der Schichten über den Querschnitt werden mithilfe von FIB-Schnitten analysiert. Exemplarisch ist in Abbildung 5.14 eine  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ -Schicht, hergestellt mittels komplexiertem Elektrolyten mit einem konstanten Abscheidopotential von  $-1500\text{ mV}$  für  $t = 600\text{ s}$ , gezeigt. Es werden keine Defekte oder Einschlüsse im Schichtquerschnitt gefunden. Aus den geringen Materialkontrasten über den Querschnitt lässt sich ein gleichmäßiges Wachstum schlussfolgern. Die Schichtdicke wurde mit circa  $750\text{ nm}$  bestimmt.

Im Vergleich zu den Schichten aus unkomplexiertem Elektrolyten kann gezeigt werden, dass durch die Komplexierung der Metallionen im Elektrolyten auch mit einfachen Abscheidparametern ohne Pulsregime vergleichbar gute Schichten hergestellt werden können. Des weiteren wird in der gleichen Abscheidezeit fast die vierfache Schichtdicke erzielt (vgl. unkomplexiert: gepulst  $10\text{ s}/10\text{ s}$  mit  $t_{ges} 1200\text{ s}$ , erreichte Schichtdicke  $200\text{ nm}$ ; komplexiert:  $t_{ges} 600\text{ s}$ , erreichte Schichtdicke  $750\text{ nm}$ ).

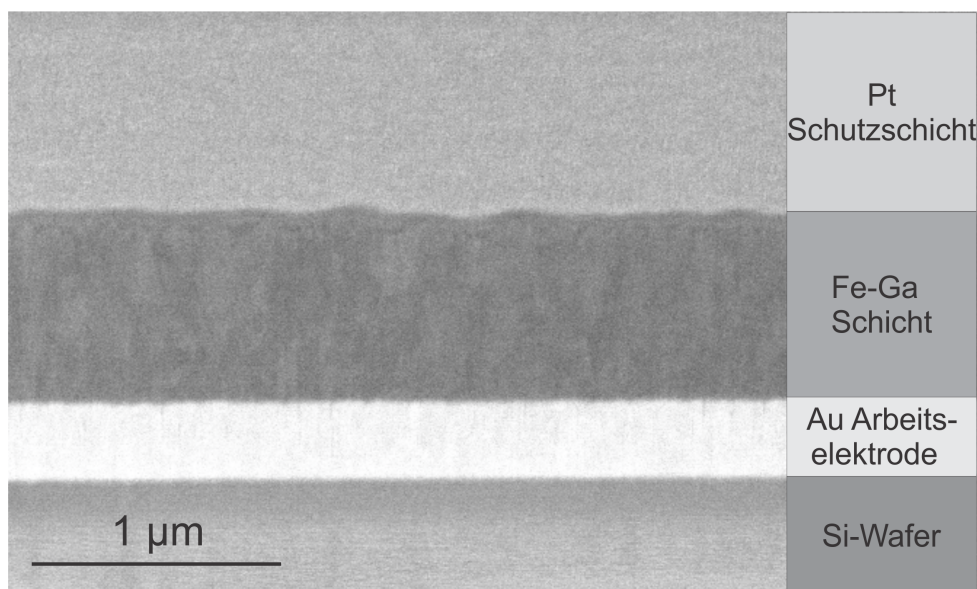


Abb. 5.14: Schichtquerschnitt einer  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ -Schicht, hergestellt aus komplexiertem Elektrolyten ( $E = -1500\text{ mV}$ ,  $t=600\text{ s}$ ;  $\text{pH } 3,0$ ). Die mittlere Schichtdicke beträgt circa  $750\text{ nm}$ .

### 5.4.5 Elementanalyse

Die Elementanalyse wird hier als Tiefenprofil mit XPS durchgeführt. Damit kann eine Aussage zur Zusammensetzung über die Abscheidezeit getroffen werden. Der Sputterabtrag beginnt dabei von der Schichtoberfläche. Im Vergleich zu den Messungen mit Proben aus unkomplexiertem Elektrolyten wurden aufgrund der erhöhten Schichtdicke (vgl.  $750\text{ nm}$  vs.  $200\text{ nm}$ ) die Prozessparameter des Sputterabtrags wie folgt angepasst: Breitstrahl  $3,5\text{ keV}$ ,  $4\text{ }\mu\text{A}$ ,  $4\text{ nm/min}$  Abtrag ( $\text{SiO}_2$ ), Messwerte wurden alle  $4\text{ min}$  aufgenommen. Es werden die Analysen von zwei Präparationsmethoden miteinander parallel aufgetragen,

um einen Vergleich zur Schichtpräparation aus unkomplexiertem Elektrolyten zu gewinnen. Da im komplexierten Elektrolyten auch mit potentiostatischer Abscheidung dichte Schichten hergestellt werden können, werden diese hier mit einer gepulst abgeschiedenen Probe verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 aufgetragen. Die Messwerte der potentiostatischen Abscheidung (1) sind dabei mit gefüllten, die der gepulsten Abscheidung (2) mit ungefüllten Symbolen gekennzeichnet.

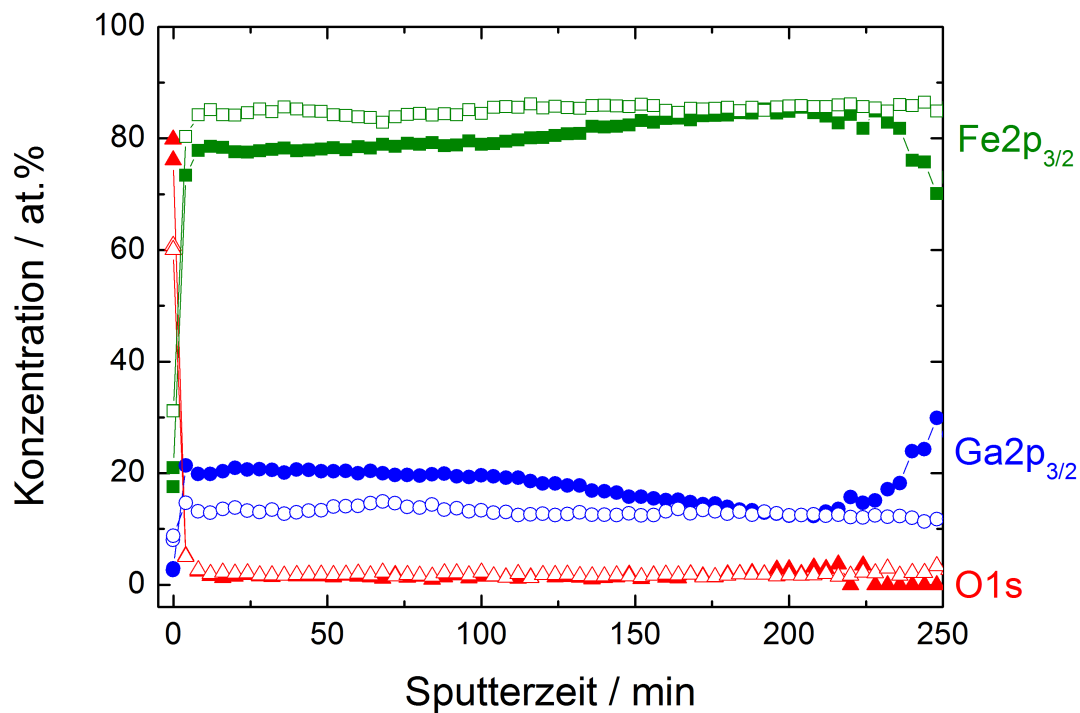


Abb. 5.15: XPS-Tiefenprofil von zwei Fe-Ga-Schichten aus komplexiertem Elektrolyten auf Au-Substrat, hergestellt (1) mit potentiostatischer Abscheidung mit  $E = -1400$  mV,  $t_{ges} = 600$  s ( $Fe_{80,8 \pm 2,6}Ga_{17,5 \pm 2,9}O_{1,6 \pm 0,6}$ , markiert mit gefüllten Symbolen); (2) mit alternierenden Potentialen mit  $E_1 = -1500$  mV,  $E_2 = -900$  mV, für  $t_1 = t_2 = 10$  s,  $t_{ges} = 1200$  s ( $Fe_{85,2 \pm 0,8}Ga_{12,7 \pm 0,8}O_{1,8 \pm 0,4}$ , markiert mit ungefüllten Symbolen). Die Elementverteilung von Eisen (Viereck, grün), Gallium (Kreis, blau) und Sauerstoff (Dreieck, rot) ist von der Oberfläche ( $t = 0$  min) bis zur Grenzfläche zum Substrat ( $t = 220$  (1) bzw. 250 min (2)) aufgetragen.

Beide Schichten haben einen integralen Galliumgehalt von  $20 \pm 5$  at.% und liegen damit im Bereich der Zielzusammensetzung. Die Auswertung des Tiefenprofils zeigt einen deutlichen Unterschied beider Abscheideregime: obwohl die integrale Zusammensetzung vergleichbar ist, ist die Elementverteilung von Fe und Ga über die Schichtdicke unterschiedlich. Während die potentiostatisch präparierte Probe (1) einen deutlichen Gradienten der Fe-Ga-Verteilung aufweist (Abb. 5.15, gefüllte Symbole), ist die Probe mit Zwei-Puls-Regime wesentlich homogener (Abb. 5.15, ungefüllte Symbole). Im Laufe des Schichtwachstums ist

## 5 Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyten

ein nur sehr geringer Zusammensetzungsgradient zu beobachten. Weiterhin ist der Übergang zum Substrat im Vergleich beider Proben verschoben. Im Versuch (1) liegt dieser bei 220 min und im Versuch (2) bei 250 min. Hier ist es wahrscheinlich, dass die Schichtdicken trotz angeglicherer Abscheidezeit von einander abweichen. Die Menge des deponierten Materials ist im Versuch der potentiostatischen Abscheidung geringer. Demzufolge ist auch im Fall des komplexierten Elektrolyten die gepulste Abscheidung vorzuziehen.

Der Sauerstoffgehalt liegt jeweils unterhalb 2 at.% und damit an der Nachweisgrenze des XPS für Sauerstoff. Die Schichten sind praktisch sauerstofffrei. Einzig die Oberflächenkontamination fällt negativ auf. Eine Kohlenstoffkontamination konnte nicht nachgewiesen werden. Der vernachlässigbar kleine Sauerstoffgehalt belegt in beiden Versuchen die Stabilität des Elektrolyten sowie die Effektivität der Unterdrückung der Hydroxidbildung.

### 5.4.6 Magnetische Charakterisierung

Die magnetischen Eigenschaften werden mit Vibrationsmagnetometrie (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) ermittelt. Dabei werden Hysteresen parallel und senkrecht zur Substratebene aufgezeichnet. Für eine 750 nm dicke, dichte und sauerstoffarme  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ -Probe auf Au-Substrat ( $E_1 = -1400$  mV,  $t_{ges} = 600$  s) sind die Hysteresekurven in Abbildung 5.16 gezeigt.

Die Schicht weist, wie das für das Stoffsystem zu erwarten ist, weichmagnetisches Verhalten auf. Die Koerzivität wurde mit 2 mT parallel und 45 mT senkrecht zur Substratebene bestimmt. Die maximale Sättigungsmagnetisierung beträgt 1,57 T. Dieser Wert übersteigt die in der Literatur angegebenen Werte für gesputterte dünne Schichten (1,45 T [90]) und liegt nahe dem Wert von Einkristallen (1,75 T [21]). Im Vergleich zu der Schicht aus dem unkomplexierten Elektrolyten ist die maximale Sättigungsmagnetisierung allerdings geringer. Ein Grund dafür könnte der Zusammensetzungsgradient über die Schichtdicke sein, der im Rahmen der Tiefenprofilanalyse mit XPS nachgewiesen wurde (Abschnitt 5.4.5). Mit der Anwendung einer alternierenden Abscheidung kann dieser Gradient vermieden und ein entsprechend höherer  $J_S$ -Wert gemessen werden. Ein weiterer Grund der Reduzierung kann im magnetisch aktiven Probenvolumen gefunden werden. Die VSM-Messung ist normiert auf eine Probenfläche von 3 mm x 3 mm. Die hier präparierte Probe weist eine Fläche von 3,8 mm x 1,0 mm auf, sodass der Fehler der hier vorgestellten Messung sehr groß ist.

Die leichte Achse der Magnetisierung liegt, wie bei dünnen Schichten zu erwarten, aufgrund der Formanisotropie parallel zur Substratebene. Kurz vor Erreichen der Sättigung sind beide Hysteresen abgerundet. Dies deutet auf einen Einfluss weiterer Anisotropien hin, die entweder durch magnetokristalline Anisotropie oder durch magnetostriktive Anisotropie hervorgerufen werden. Letztere ist im Fe-Ga-System wahrscheinlicher.

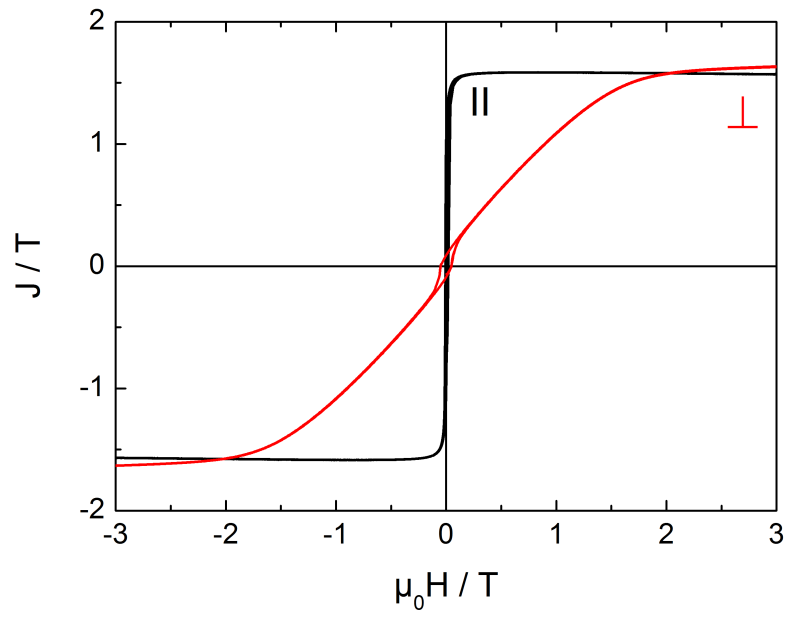


Abb. 5.16: Hysteresekurven einer  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ -Schicht auf Au-Substrat gemessen parallel (||) und senkrecht ( $\perp$ ) zur Substratebene.

## 5.5 Abscheidung in Template

### 5.5.1 Verringerung des Porendurchmessers

Versuche in kommerziellen PCM400 und PCM200 sowie in Whatman-AAO-Templaten (Nenn Durchmesser 100 nm) bestätigen, dass auch in engen Porenkanälen die Fe-Ga-Abscheidung mit diesem Elektrolyten sowohl durch potentiostatische als auch durch gepulste Abscheidung möglich ist. Die resultierenden Drähte sind lang, dicht und homogen.

### 5.5.2 Abscheidung in AAO

Versuche mit potentiostatischer und gepulster Abscheidung ( $E = -1500 \text{ mV}$ ;  $t = 1000 \text{ s}$  //  $E_1 = -1500 \text{ mV}$ ;  $E_2 = -900 \text{ mV}$ ;  $t_1 = t_2 = 10 \text{ s}$ ;  $n = 100$ ) in AAO-Template ausgehend von den Experimenten in PCM resultieren in durchgängigen, homogenen Drähten mit einer Gesamtlänge von ca.  $1,5 \mu\text{m}$ . Eine Verbesserung der leicht rauen Oberflächenmorphologie durch kürzere Pulssequenzen ( $t_1 = 1 \text{ s}$  und  $t_2 = 1 \text{ s}$  bzw.  $t_1 = 1 \text{ s}$  und  $t_2 = 3 \text{ s}$ ) ist nicht möglich. Stattdessen ist die Zusammensetzung verändert. Der Galliumgehalt der so präparierten Proben liegt hier unter der Nachweisgrenze des EDX-Detektors. Eine solche Veränderung der Abscheideparameter ist nicht zielführend.

Um das Aspektverhältnis zu erhöhen und die Grenzen der Prozessstabilität zu finden, wurden die Versuche mit deutlich verlängerter Abscheidezeit wiederholt. Auch hier werden die zwei Versuchsansätze der konstanten potentiostatischen und der alternierenden potentiostatischen Abscheidung angewendet. Versuch A:  $E = -1500 \text{ mV}$ ;  $t = 4500 \text{ s}$ ; Versuch B:  $E_1 = -1500 \text{ mV}$ ,  $E_2 = -900 \text{ mV}$ ;  $t_1 = t_2 = 10 \text{ s}$ ;  $n = 500$ .

Versuch A resultiert in langen und durchgängigen Drähten. In Abbildung 5.17 sind eine Übersichtsaufnahme der Membran (b) sowie eines hoch aufgelösten Ausschnitts (c) gezeigt. Abgesehen von vereinzelt herausgebrochenen Drähten sind diese annähernd gleich lang:  $l = 6,2 \pm 0,7 \mu\text{m}$ . In den ersten 200 nm konnte in TEM-Untersuchungen Cu und Au von der Arbeitselektrode nachwiesen werden. Dieser Wert ist von der Gesamtlänge abzuziehen. Die Detail-Charakterisierung zeigt, dass die einzelnen Drähte, abgesehen von vereinzelt Defekten (exemplarisch markiert mit gelben Pfeilen, Abb. 5.17c) gleichmäßig und durchgängig sind. Es können Reliefkontraste erkannt werden, die auf Rauigkeiten hindeuten.

Die Zusammensetzung entlang der Drahtachse zeigt eine Korrelation von Stromfluss (Abb. 5.17a) und Galliumgehalt. In der Anfangsphase der Abscheidung bis circa 1000 s steigen sowohl der Strom als auch der Galliumgehalt leicht an. Nach circa 1000 s ist der Prozess stabil und der Galliumgehalt konstant bei 26 at.%. Es ergibt sich für die Gesamtzusammensetzung  $x = 27 \pm 1,7 \text{ at.}\%$  mit geringer Standardabweichung. Die Zusammensetzung kann damit über die gesamte Drahtlänge als konstant angesehen werden. Der global leicht erhöhte Galliumgehalt in dieser Probe bzw. die Abweichung von der Zielzusammensetzung



$x = 20 \text{ at.}\%$  kann durch weitere Potentialverringern oder durch Anpassung der Elektrolytzusammensetzung nachjustiert werden.

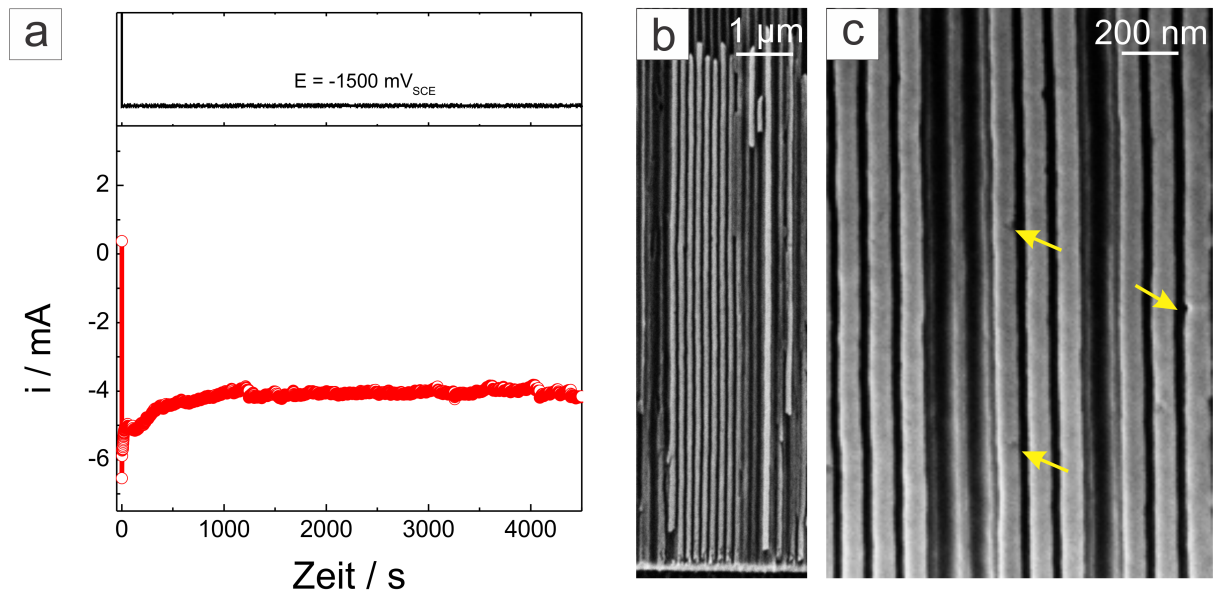


Abb. 5.17:  $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$ -Drähte aus komplexiertem Elektrolyten abgeschieden in AAO-Templat,  $E = \text{const} = -1500 \text{ mV}$ ;  $t = 4500 \text{ s}$ . (a) zeigt den Strom-Zeit-Verlauf (unten) und das Potentialregime (oben). REM-Aufnahmen zeigen in (b) die gefüllte Membran in der Übersicht und in (c) einen Ausschnitt. Die Drähte heben sich jeweils mit hellem Kontrast von der Membranmatrix ab.

Abbildung 5.18a zeigt den Strom-Zeit-Verlauf aus Versuch B für die Zyklen 1, 200 und 500. Im Vergleich zu den gepulst abgeschiedenen Proben aus unkomplexiertem Elektrolyten ist hier der Strom-Zeit-Verlauf sehr gleichmäßig über alle Zyklen. Das legt die Vermutung nahe, dass das Abscheideverhalten auch in den engen Porenkanälen stabil ist. Obwohl das angelegte Potential negativer ist, ist der kathodische Strom geringer. Das kann auf die geringere Konzentration an Eisenionen im Elektrolyten zurückgeführt werden. Der Strom im zweiten Puls  $E_2$  ist nahezu null, was einen effektiven Ausgleich von pH-Wert und Konzentrationsgradienten gewährleistet.

In Abbildung 5.18b und c sind charakteristische REM-Übersichts- und Detailaufnahmen ergänzt. Die resultierenden Drähte (markiert mit gelben Pfeilen, Abb. 5.18c) sind lang, glatt, durchgängig und füllen den gesamten Porendurchmesser aus. In der Detailaufnahme sind keine Fehler sichtbar. Die Drähte sind, abgesehen von vereinzelt, aus dem Templat herausgebrochenen Ausnahmen, mit  $6,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$  gleich lang.

Die im EDX gemessene Zusammensetzung bleibt über die gesamte Drahtlänge mit  $x = 22 \pm 2 \text{ at.}\%$  konstant. Ein deutlicher Trend für eine Zusammensetzungsänderung während des Drahtwachstums ist nicht erkennbar. Die Abscheidung verläuft stabil.

## 5 Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyten

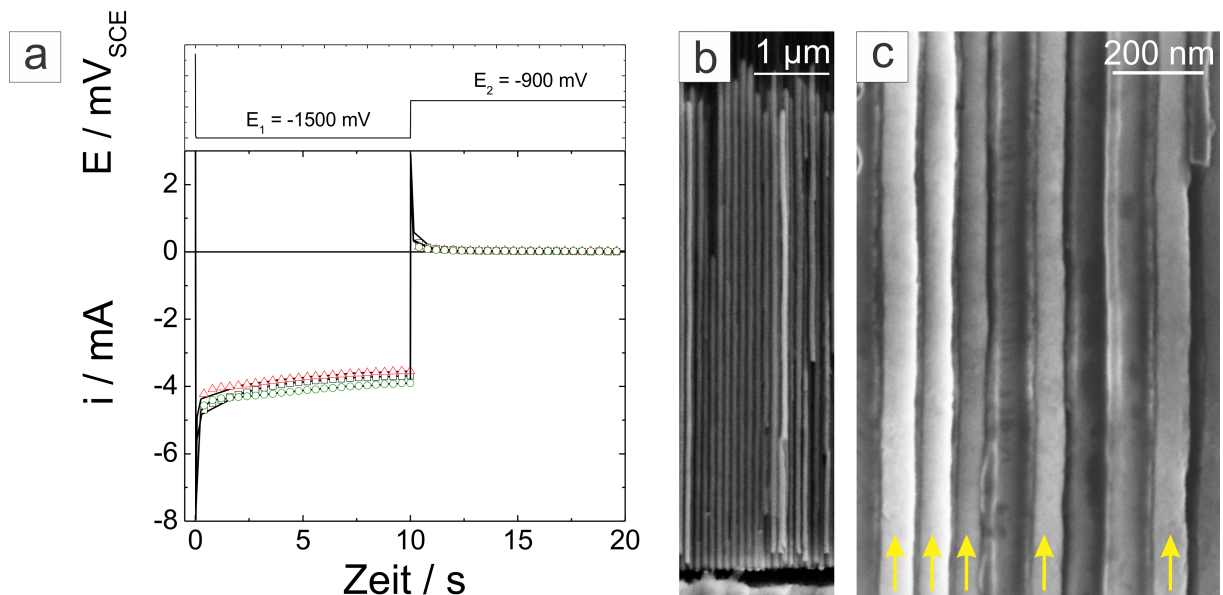


Abb. 5.18:  $\text{Fe}_{78}\text{Ga}_{22}$ -Drähte aus komplexiertem Elektrolyten abgeschieden in AAO-Templat,  $E_1 = -1500 \text{ mV}$ ,  $E_2 = -900 \text{ mV}$ ;  $t_1 = t_2 = 10 \text{ s}$ , 500x. (a) Strom-Zeit-Verlauf während des ersten (□), des 200sten (△) und des 500sten (○) Zyklus. REM-Aufnahmen der gefüllten Membran (b) in der Übersicht und (c) eines Ausschnittes. Die Drähte sind mit gelben Pfeilen markiert.

## 6 Untersuchung der lokalen Mikrostruktur von Nanodrähten

In diesem Kapitel soll der Einfluss des Abscheidungsverfahrens auf die lokale Struktur und Mikrostruktur von  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ -Nanodrähten mithilfe von TEM-Analysen eingehend untersucht werden. Ausgehend von den vorher gewonnenen Erkenntnissen zum Abscheideverhalten aus komplexiertem Elektrolyten werden zwei Proben analysiert. Die Herstellungsparameter der potentiostatischen und alternierend potentiostatischen Abscheidung aus den Versuchen A und B aus Abschnitt 5.5.2 werden übernommen. Das Abscheidepotential von Probe A wird leicht reduziert, um die erwünschte Zusammensetzung von  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$  einzustellen. Probe A:  $E = -1480 \text{ mV}$ ;  $t = 5000 \text{ s}$ ; Probe B:  $E_1 = -1500 \text{ mV}$ ;  $E_2 = -900 \text{ mV}$ ;  $t_1 = t_2 = 10 \text{ s}$ ;  $n = 500$ . Die REM- und EDX-Charakterisierung soll dabei überprüft und Informationen zu Gefüge, Struktur und Zusammensetzung einzelner Drähte und Körner sollen gewonnen werden.

### 6.1 Gefüge

In Abbildung 6.1 sind TEM-Übersichtsaufnahmen der Proben A und B gezeigt. Die Bilder der TEM-Lamellen bestätigen die Ergebnisse der REM-Untersuchungen. Die Drähte sind in diesem Wiederholungsversuch durchgängig und homogen. Trotz gleicher Abscheidezeit sind die Drähte der potentiostatisch abgeschiedenen Probe mit  $7.5 \pm 1 \mu\text{m}$  länger als die der gepulst abgeschiedenen Probe mit  $6.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$ . Die an den REM-Bildern zusätzlich durchgeführten iTEM-Statistiken über jeweils circa 100 Einzeldrähte zeigen, dass die Längenverteilung ähnlich gut ist. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 6.1 bestätigen die homogene, dichte und vollständige Füllung der Porenkanäle. Es können keine Poren, Einschlüsse oder Defekte gefunden werden. Abweichungen von den glatten Drahrändern sind in beiden Bildern mit Pfeilen gekennzeichnet. Diese werden von den Porenwänden des Templates vorgegeben und nicht von der elektrochemischen Herstellung verursacht.

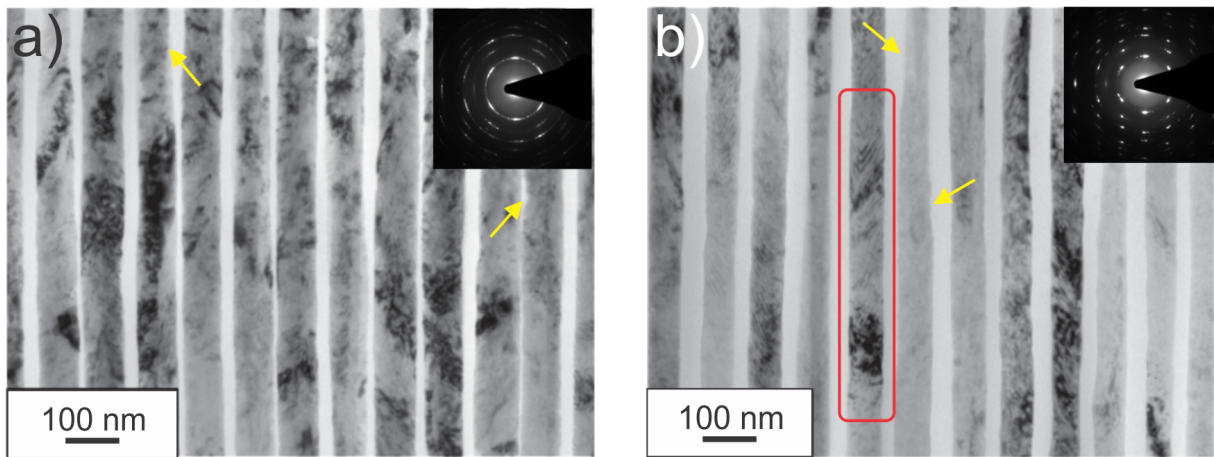


Abb. 6.1: TEM Hellfeld-Aufnahmen des Drahtgefüges im Vergleich zweier Proben hergestellt (a) mit potentiostatischer und (b) mit gepulster Abscheidung. Als Inset sind die zugehörigen SAD-Beugungsbilder, aufgenommen auf halber Drahtlänge, abgebildet. Beispielhaft sind die für Probe B charakteristischen Stresskontraste mit einem roten Rechteck sowie Abweichungen von den glatten Drahtändern mit gelben Pfeilen gekennzeichnet.

### 6.2 Lokale Zusammensetzung

Mittels REM-Untersuchungen für beide Herstellungsverfahren wurde festgestellt, dass es in den Grenzen der Genauigkeit des EDX-Detektors keine Zusammensetzungsgradienten entlang der Drahtachse gibt. Der Galliumgehalt wurde mit  $21 \pm 3$  at% (A) und  $22 \pm 3$  at% (B) bestimmt. Mit diesem Wiederholungsversuch konnte der Ga-Gehalt der Probe aus potentiostatischer Abscheidung durch die Anpassung des Potentials weiter an die Zielzusammensetzung angenähert werden. Die im STEM-Modus durchgeführten EDX-Messungen bestätigen die Ergebnisse der REM-Untersuchungen und ergeben für Probe A  $20 \pm 4$  at.% Ga und für Probe B  $21 \pm 3$  at.% Ga.

Um eine Aussage über den Einfluss der Gallium-Implantation während der FIB Präparation zu erhalten, wurde zusätzlich eine konventionell präparierte TEM-Probe hergestellt. In dieser Probe (B) wurde ein Galliumgehalt von  $20 \pm 3$  at.% ermittelt. Damit zeigt sich, dass es durch die FIB-Lamellenpräparation zu einer Implantation von  $\text{Ga}^+$  kommt, die aber sehr gering ist. Untersuchungen zur Probenverunreinigung durch die FIB-Lamellenpräparation zeigen, dass deren Ausmaß vom System abhängig ist [91]. In Stahl wurde eine große Menge implantierten Galliums nachgewiesen [92]. Weiterhin wurden Materialveränderungen wie die nachträgliche Bildung von amorphen Phasen durch Ionen- und Energieeintrag festgestellt. Der hier untersuchte Einfluss auf das System Fe-Ga kann als marginal eingeordnet werden. Die oben genannten Zusammensetzungen sind daher als unverfälscht zu bewerten.

Eine Bestimmung des Gehaltes an leichten Elementen wie Sauerstoff ist aufgrund der umgebenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix äußerst schwierig, da der in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix enthaltene Sau-

erstoff immer mitgemessen wird. Selbst eine Minimierung der Anregungsbirne durch die Messung im STEM-Modus ergibt keine präzise Unterscheidung der Zugehörigkeit des Sauerstoffs zu Membran oder Nanodraht.

Mithilfe von FFT-Berechnungen aus HRTEM-Bildern können die Gitterparameter von Einzelkristallen und kleinen Probenbereichen bestimmt werden. Mit dieser Methode wurden beide Proben an unterschiedlichen Stellen untersucht. Es wurden keine Hinweise auf Eisen- und Galliumoxide bzw. -hydroxide gefunden. Aus diesem Ergebnis kann ein vernachlässigbar kleiner Sauerstoffgehalt der elektrochemisch hergestellten Proben gefolgert werden.

## 6.3 Strukturanalyse

Zur Bestimmung der lokalen Kristallstruktur und Orientierung wurden Feinbereichs-Beugungsaufnahmen (SAD) an einzelnen Drähten entlang der Drahtachse durchgeführt, die für die beiden Proben in den Insets in Abbildung 6.1a und b gezeigt sind. Die Messungen wurden unter gleichen Bedingungen und jeweils in der Drahtmitte durchgeführt. Die Aufnahmen sind in [111]-Richtung aufgenommen und die Reflexe können der (110)-Orientierung der  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ -Phase zugeordnet werden. Die kleinen und breiten Reflexe beider Beugungsbilder sind Hinweis auf die Nanokristallinität der Drähte sowie auf Abweichungen von der Vorzugsorientierung. Für Probe B ist die Vorzugsorientierung mehr ausgebildet als für Probe A. Die Kristallitgröße wird als kleiner als der Porendurchmesser (70 nm) abgeschätzt. Ein genauer Wert kann nicht angegeben werden, da weder mit Kontrastuntersuchungen (BF/DF) noch bei Beobachtungen unter verschiedenen Kippwinkeln klare Korngrenzen definiert werden können. Der Vergleich beider Proben ergibt, dass die SAD-Reflexe der Probe aus Versuch B (gepulst abgeschieden) lokalisierter sind. Dies ist ein Hinweis darauf, dass hier die Kristallite größer sind als in potentiostatisch abgeschiedenen Proben.

Abbildung 6.2 zeigt zwei Serien von SAD-Beugungsbildern entlang der Drahtachsen. Zu Beginn der Abscheidung (Drahtanfang, untere Abbildungsreihe) zeigen beide Proben eine nanokristalline Struktur und durch die fast gleichförmige Verteilung der Reflexe auf dem (110)-Ring keine Vorzugsorientierung. Im weiteren Verlauf der Abscheidung (halbe Drahtlänge, mittlere Abbildungsreihe) und schließlich am oberen Drahtende (obere Abbildungsreihe) wird eine Modifizierung deutlich. Die Reflexe werden zunehmend lokalisiert und sind weniger auf dem (110)-Ring verteilt. Die (110)-Orientierung wird zunehmend bevorzugt und die Kristallitgröße nimmt zu. Dies deutet auf eine zunehmende Selektion der Wachstumsrichtung im Verlauf der Abscheidung hin.

Die SAD-Beugungsbilder von beiden Proben zeigen eine Vielzahl von Reflexen, die der kubischen Raumgruppe von  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$  (Raumgruppe 229/  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ ) mit einer bevorzugten (110)-Orientierung zugeordnet werden können. Diese bestätigt zuvor durchgeführte Röntgenbeu-

## 6 Untersuchung der lokalen Mikrostruktur von Nanodrähten

gungsexperimente von  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ -Schichten (Abb. 5.13). Damit kann gezeigt werden, dass neben Schichten auch  $\alpha\text{-Fe}_3\text{Ga}$ -Drähte in der vom System bevorzugten (110)-Orientierung wachsen. Die Strukturanalysen von polykristallinen, elektrochemisch hergestellten Drähten [68, 93] und Fe-Ga-Einkristallen [18, 94, 95] können bestätigt werden.

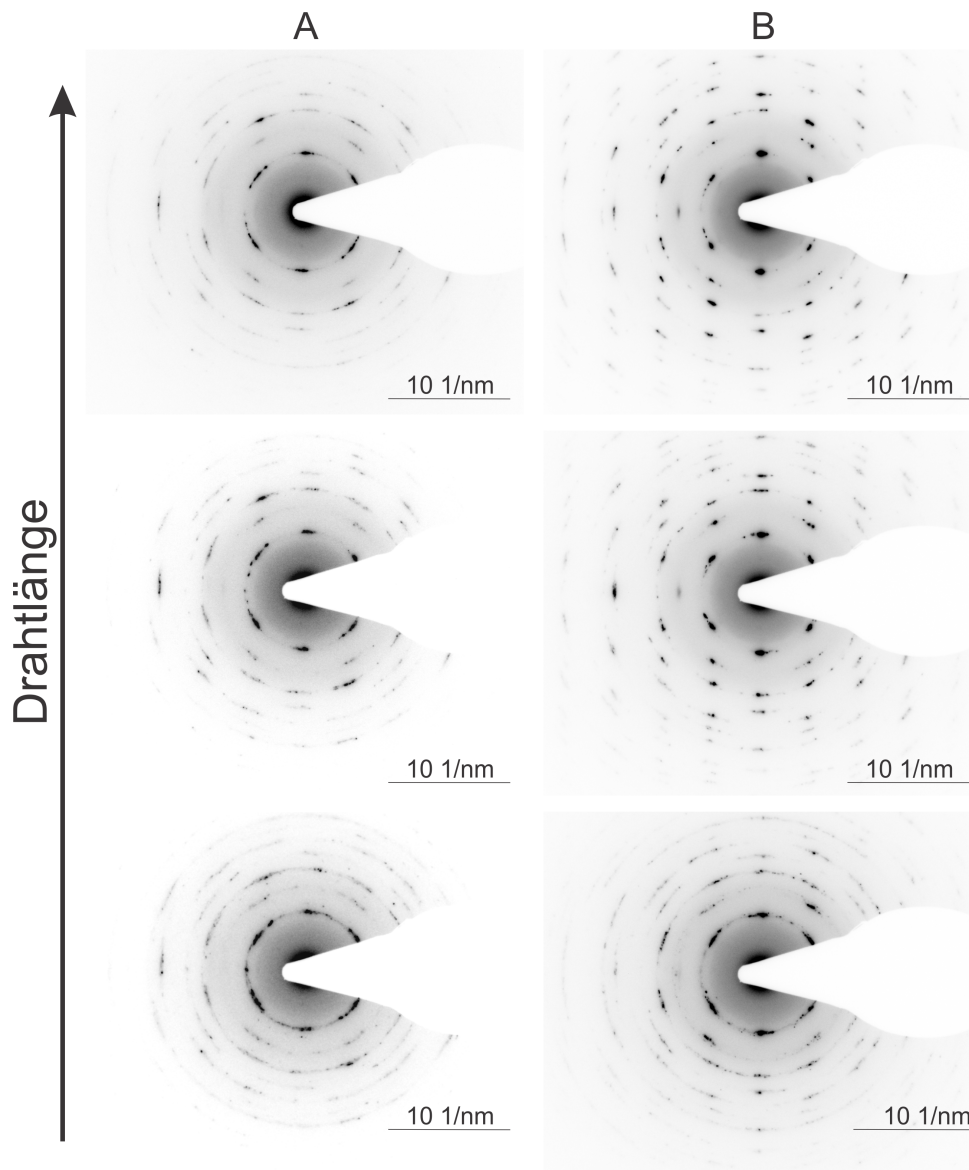


Abb. 6.2: SAD-Beugungsbilder der Proben hergestellt mit (A) potentiostatischer und (B) gepulster Abscheidung gemessen zu Beginn, in der Mitte und am Ende der Drähte.

Das Vorhandensein eines Anteils der  $\text{B}_{12}\text{Fe}_{67}\text{Ga}_{33}$ -Phase ist im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit nicht völlig auszuschließen. Die Unterschiede der Gitterkonstanten der beiden Phasen sind so gering, dass eine Unterscheidung im Beugungsbild nicht möglich ist. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 6.3 ein SAD-Bild (a) und ein ND-Bild (b) von Probe A mit den jeweiligen Datenbankwerten (ELDISKA [81]) der  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$  (gelb) und der  $\text{Fe}_{67}\text{Ga}_{33}$ -Phase (grüne Überlagerung) dargestellt. Zur eindeutigen Bestimmung der

Phase müssen weitere Analysen durchgeführt werden.

Die Berechnung der Netzebenenabstände einzelner Kristallite unter Zuhilfenahme von FFT-Analysen von HRTEM-Bildern ergeben für die Probe aus Versuch A einen Netzebenenabstand von  $d = 0,207$  nm. Für die Probe aus Versuch B berechnet sich der Netzebenenabstand zu  $d = 0,205$  nm. Die  $\text{Fe}_{67}\text{Ga}_{33}$ -Phase hat einen theoretischen Netzebenenabstand von  $d_{110} = 0,206$  nm, die  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ -Phase von  $d_{110} = 0,205$  nm. Demnach ist auch in den FFT Analysen der Unterschied der beiden Phasen zu gering und der methodische (und Pixel-) Fehler zu groß, als dass eine eindeutige Zuordnung möglich wäre.

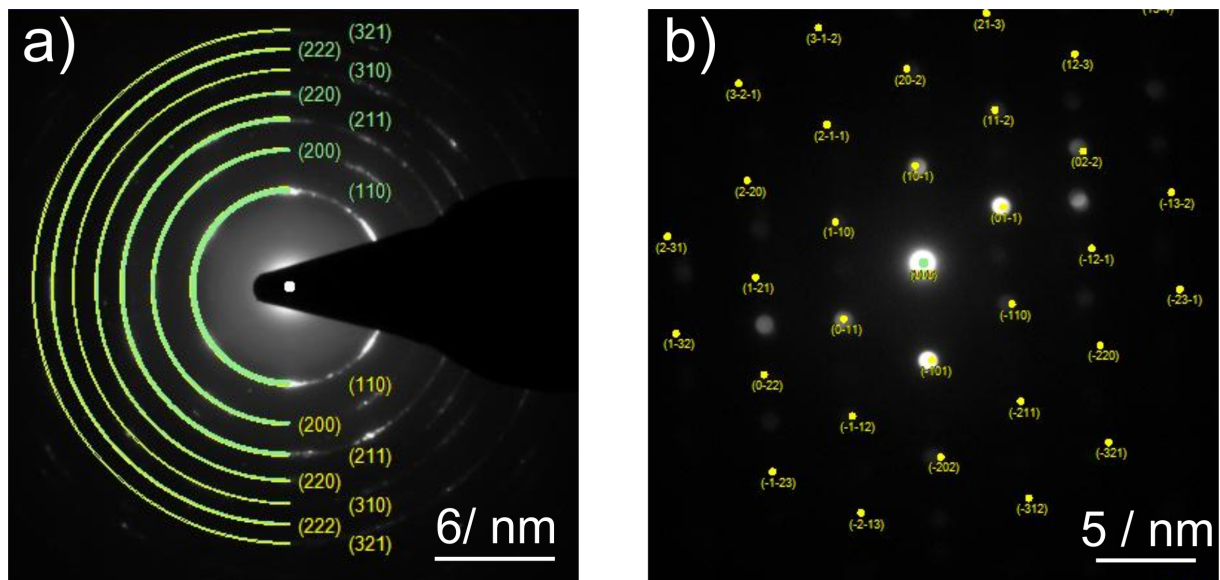


Abb. 6.3: (a) SAD-Beugungsbild eines großen Probenvolumens und b) ND-Beugungsbild eines Einkristalls in  $[111]$ -Zonenachse einer gepulst abgeschiedenen Probe, gemessen auf halber Drahtlänge. Die berechneten Diagramme der  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ - (gelb) und der  $\text{Fe}_{67}\text{Ga}_{33}$ -Phase (grün) sind im jeweils gemessenen Beugungsbild überlagert und indiziert (ELDIS-CA).

Hervorzuheben ist bei der Strukturanalyse beider Proben, dass keine Überstrukturreflexe und damit keine Anteile einer geordneten  $\text{L1}_2$  oder  $\text{DO}_3$ -Phase nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis steht in Kontrast zu bereits veröffentlichten HRTEM-Untersuchungen an Fe-Ga-Einkristallen, die ab einem Galliumgehalt von 19 bzw. 20 at.% nanokristalline Ausscheidungen geordneter Phasen nachweisen [18, 94, 95]. Diese Ausscheidungen werden für die Reduzierung der Magnetostruktionskonstante bei ca. 20 at.% Ga verantwortlich gemacht [28]. Die elektrochemische Herstellung der Fe-Ga-Legierung scheint demnach durch die Abscheidung bei Raumtemperatur die Ausbildung von geordneten Phasen zu unterdrücken.

### 6.4 Analyse von Spannungszuständen

Bei der Analyse der TEM-Aufnahmen beider Proben zeigen sich neben den bereits beschriebenen strukturellen Unterschieden auch Kontrastunterschiede durch Verspannungen. Helligkeitsvariationen deuten in den Bildern meist auf eine veränderte Orientierung des Kristalls bezüglich des Elektronenstrahls und damit auf veränderte Beugungsbedingungen hin. Somit kann eine Aussage über die lokalen Variationen der Gitters (Verspannungen) getroffen werden. Einige Gebiete zeigen Kontraste, die dem Moiré-Effekt zugeordnet werden können. Hier durchstrahlt der Elektronenstrahl zwei Kristalle, die in Elektronenstrahlrichtung hintereinander liegen und nur leicht zueinander verkippt sind. In den Abbildungen 6.1, 6.4 und 6.5 sind exemplarisch unterschiedliche Kontraste beider Proben zu sehen und markiert. Die Kontrastmuster der potentiostatisch hergestellten Probe sind diffus und können leicht unterschiedlich orientierten und sich überlappenden Körnern zugeordnet werden. Im Fall der gepulst abgeschiedenen Probe kommen häufig fischgrätenförmige Muster hinzu. Mögliche Ursachen für diese fischgrätenförmigen Kontrastvariationen können in der Herstellung der Drähte durch elektrochemische Abscheidung oder in der Präparation der TEM-Lamellen durch FIB gesucht werden. Korngrenzeneffekte, Materialkontraste oder Oberflächenrauigkeiten der FIB-Lamellen kommen weiterhin in Frage. Eingehende Untersuchungen zur TEM-Lamellenpräparation durch FIB haben gezeigt, dass verschiedene Materialien, aber auch Versetzungen und Korngrenzen abweichende Abtragsraten aufweisen [91, 96, 97]. Dadurch können unterschiedlich dicke Probenstellen und sogar Löcher in der Lamelle entstehen oder Materialkontraste erzeugt werden, die im Material ursprünglich nicht vorhanden sind.

Die Identifikation von Verspannungen, Fehlern und präparativ erzeugtem Stress wird durch den Vergleich unterschiedlich präparierter FIB-Lamellen durchgeführt. Dabei werden FIB-Lamellen mit und ohne  $\text{Ar}^+$ -Ionen-Nachbehandlung mit der einer konventionell abgedünnten Probe verglichen. Abbildung 6.4 stellt HRTEM-Aufnahmen einer gepulst abgeschiedenen Probe nach klassischer FIB-Lamellenpräparation (a) vor und (b) nach einer  $\text{Ar}^+$ -Ionenmühlen-Nachdünung sowie (c) einer konventionell gedünnten, mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen nachbehandelten Probe gegenüber. Die Standard-FIB-Lamelle zeigt deutlich die für diese Probe charakteristischen hell-dunkel Kontraste, die an Fischgräten erinnern (Abb. 6.4a, rote Rechtecke). Eine  $\text{Ar}^+$ -Ionenmühlen-Nachbehandlung lässt diese Kontraste als geglättete Oberflächenkontraste erscheinen (Abb. 6.4b, grüne Markierungen). Wird die Probe konventionell präpariert, werden kleine faltenähnliche Kontraste deutlich, die senkrecht zu den inneren Porenwänden verlaufen (Abb. 6.4c, blaue Kreise). In partiell ungefüllten Probenarealen (Abb. 6.4d, Pfeile) können Bereiche gefunden werden, die vergleichbare faltenähnliche Kontraste oder Einschnürungen zeigen.

Diese vergleichende Untersuchung macht deutlich, dass die charakteristischen Linienkontraste, wie fischgrätenförmige Kontrastvariationen, Knicke und Falten, unabhängig von der



Lamellen-Präparationsmethode auftreten. Mayer u.a. zeigten, dass beide Präparationsmethoden Stress mit unterschiedlichem Ausmaß in die zu untersuchenden Proben einbringen [96]. Dies konnte hier bestätigt werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die charakteristischen Linienkontraste in allen TEM-Proben vorkommen. Diese sind nicht durch die FIB-Präparation verursacht, sondern real im Material vorhanden.

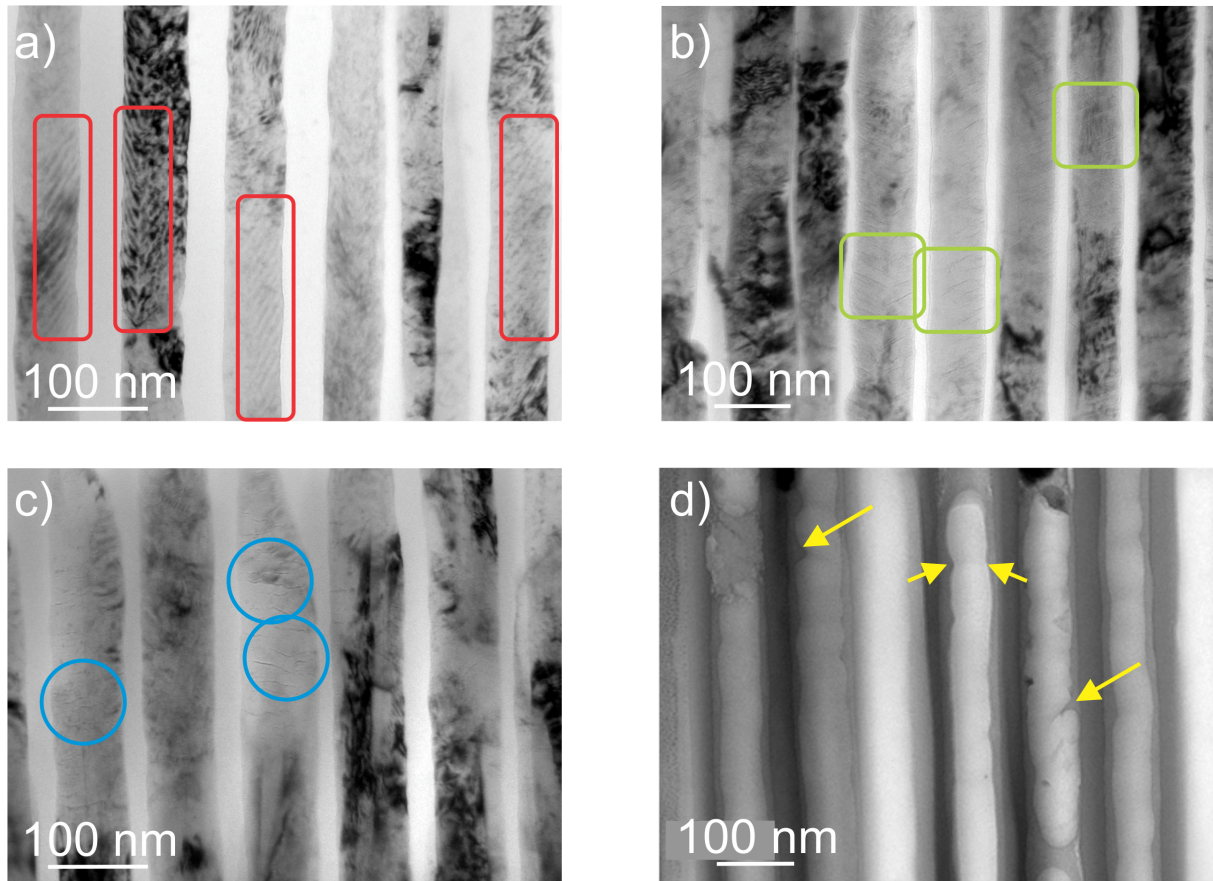


Abb. 6.4: TEM-Hellfeldaufnahmen einer  $\text{Fe}_{78}\text{Ga}_{22}$ -Probe, hergestellt durch gepulste Abscheidung. Identifikation von Verspannungen und Materialfehlern durch eine vergleichende Untersuchung unterschiedlich präparierter FIB-Lamellen: (a) Standard-FIB-Lamelle; die charakteristische fischgrätenförmige Kontrastvariationen und Linien zeigen (rote Rechtecke), (b) eine mit  $\text{Ar}^+$ -Ionenmühle nachbehandelte Lamelle; hier sind die vorher gefundenen Kontraste deutlich geglättet (grüne Vierecke), (c) konventionelle TEM-Probe; nachbehandelt mit  $\text{Ar}^+$ -Ionenmühle, Kontraste sind mit Falten, Knicken oder Materialrissen vergleichbar (blaue Kreise), (d) TEM-Hellfeld-Bild eines partiell ungefüllten Probenbereichs, der faltenähnliche Kontraste und Einschnürungen zeigt (gelbe Pfeile).

Um die Ursache dieser Linienkontraste zu finden, wurden zusätzliche HRTEM-Messungen am Titan<sup>3</sup> 80-300 (300 kV) durchgeführt. Abbildung 6.5a zeigt eine Detailaufnahme eines Drahtabschnitts der oben beschriebenen, gepulst abgeschiedenen Probe. Auch hier können die Linien (Knicke und Falten) im Vergleich zum umgebenden Material als helle Kontraste identifiziert werden (Pfeile in Abb. 6.5a). Wird eine vergleichbare Stelle im Rastermodus

## 6 Untersuchung der lokalen Mikrostruktur von Nanodrähten

(STEM) unter Verwendung eines HAADF-Detektors (High Angle Annular Dark Field) abgebildet (Abb. 6.5b), sind diese als dunkle Kontraste erkennbar (Pfeile). Der HAADF-Kontrast ist dabei abhängig von der Ordnungszahl des enthaltenen Materials. Ein dunkler Kontrast ist gleichzusetzen mit leichten, ein heller Kontrast mit schweren Elementen. Der in Abbildung 6.5b gefundene Kontrastunterschied in den Linien kann demzufolge einer geringeren Materialdichte zugeordnet werden.

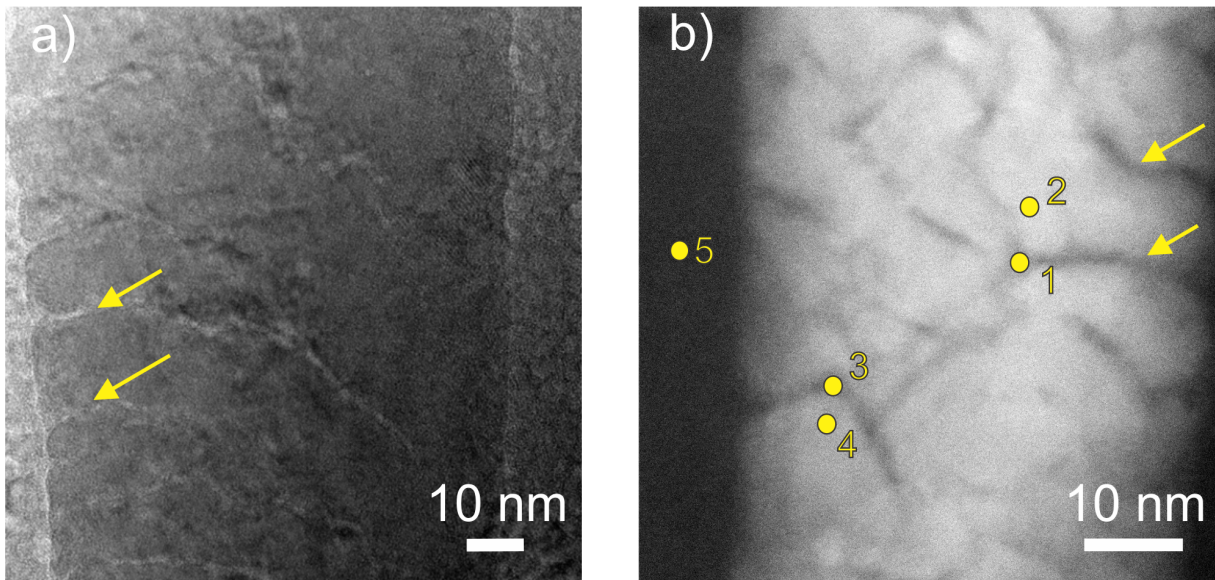


Abb. 6.5: a) HRTEM-BF und (b) HAADF-Abbildung zur Identifikation von Liniendefekten in einer gepulst abgeschiedenen Probe. Die beschriebenen Liniendefekte sind exemplarisch mit Pfeilen gekennzeichnet. Die Positionen der lokalen Elementanalyse mit EELS sind mit 1 bis 5 gekennzeichnet.

Tab. 6.1: Sauerstoff-zu-Eisen-Verhältnis ermittelt mit EELS für verschiedene Messpunkte im Fe-Ga Nanodraht (1-4) im Vergleich zu einer Messung in der reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix (5).

Position	O / at.%	Fe / at.%
1	64	36
2	33	67
3	60	40
4	50	50
5	100	0

Zusätzlich wird eine lokale Energieverlustspektroskopie-Analyse (EELS) dieser Linienkontraste durchgeführt. Dafür werden die in Abbildung 6.5b markierten Messpunkte 1 bis 5 analysiert. Innerhalb der Linienkontraste (Positionen 1 und 3) zeigt sich ein Rückgang der Fe-Konzentration und ein erhöhtes Sauerstoff-zu-Eisen-Verhältnis. Die Einzelwerte

der Positionen 1 .. 5 sind in Tabelle 6.1 zusammengetragen. Auch hier kann trotz nachweislich messbarer Änderung des Fe/O-Verhältnisses keine Aussage über den absoluten Sauerstoffgehalt gemacht werden. Es kann selbst in dünnen Probenbereichen nicht vermieden werden, dass ein Anteil der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix mitgemessen wird.

Abbildung 6.6 zeigt die EELS-Spektren der Sauerstoff-K-Kante für die verschiedenen Messpunkte (1-4) im Vergleich zu einer Messung in der reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix (Position 5). Die Sauerstoff K-Kante setzt sich im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus zwei dominanten Maxima zusammen (schwarze Kurve). Ein scharfes Maximum bei 532 eV und ein etwas breiteres bei 541 eV. Benutzt man dieses Spektrum als Referenz, so wird erkenntlich, dass die Spektren der Positionen 1 und 3 (innerhalb der Liniendefekte) auch dieses erste Maximum aufweisen. Dagegen zeigen die Messungen an den Positionen 2 und 4 (innerhalb des homogenen Bereichs) lediglich das Maximum bei 541 eV. In Kombination mit den Messungen der Fe Konzentration an diesen Stellen lässt sich folgern, dass es sich bei den Defekten um Poren beziehungsweise Kanäle handelt. Durch die FIB-Lamellen Präparation wird das Substrat an diesen Liniendefekten mehr abgedünnt als am umgebenden Material (vgl. [98]) und der Anteil der dadurch mitgemessenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix steigt.

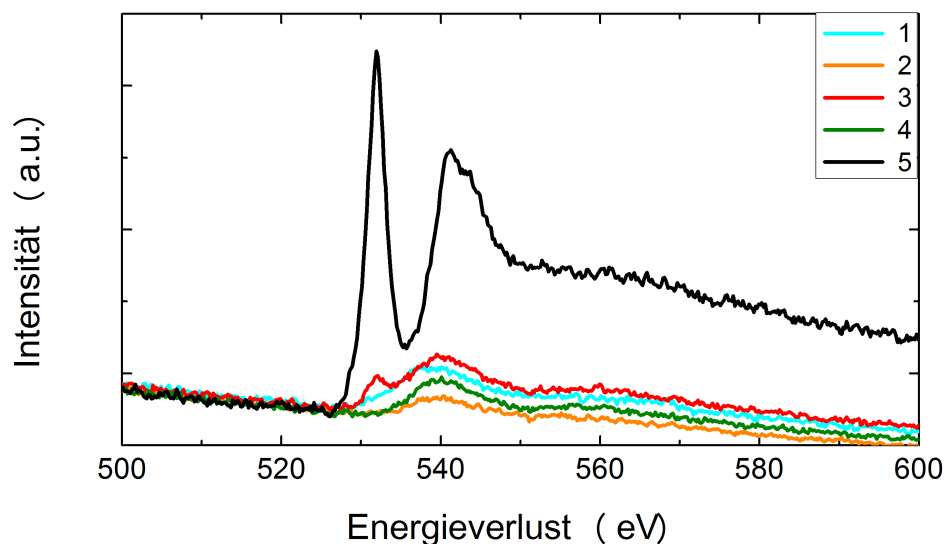


Abb. 6.6: Energieverlustspektroskopische Analyse der Sauerstoff-K-Kante. Die Messpunkte 1 bis 5 sind in Abbildung 6.5 gekennzeichnet.

Ausgehend von diesen STEM- und EELS-Messungen sind die Liniendefekte vergleichsweise intensiver abgedünnte Lamellenbereiche. Der erhöhte Sauerstoffanteil im Fe/O-Verhältnis kann der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix zugeordnet werden.

Die fischgrätenförmigen Liniendefekte werden nur in der gepulst abgeschiedenen Probe gefunden (siehe Abbildung 6.1). Ein naheliegender Interpretationsansatz ist im direkten Zusammenhang der Liniendefekte mit der Präparation durch alternierend potentiostatische

## 6 Untersuchung der lokalen Mikrostruktur von Nanodrähten

Abscheidung zu finden. Die Berechnung der theoretischen Schichtdicke pro Puls (Gesamtlänge  $l = 6,3 \mu\text{m}$  mit Pulsanzahl  $n = 500$ ) ergibt eine Einzelschichtdicke von 12,6 nm. Dieser Wert passt zum ausgemessenen Abstand der Liniendefekte von circa 15 nm. Das Abscheide- und Pausenregime führt demnach zur erfolgreichen Elektrolytrelaxation und zu einem verringerten Konzentrationsgradienten entlang der Drahtachse. Es erzeugt allerdings auch ein lagenweises Wachstum verschieden gestresster Schichten, die alternierend aufeinander gestapelt werden. Bei der anschließenden Präparation der FIB-Lamelle wird an den Schichtübergängen bevorzugt Material abgetragen [91, 96, 97]. Die dünnen Probenstellen erzeugen in der Abbildung Oberflächen- und Materialkontraste und in der Elementanalyse einen höheren Sauerstoffgehalt, der der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix zugeordnet werden kann. Eine Abfolge von verschiedenen Eisen-, Gallium-, Fe-Ga oder sogar oxidreichen Multilagen konnte durch die hier verwendeten Messmethoden ausgeschlossen werden.

## 7 Diskussion

### 7.1 Abscheidung aus einfachem Elektrolyten

Es konnte gezeigt werden, dass die Herstellung von Fe-Ga-Schichten aus einem einfachen wässrigen Elektrolyten mit 0,3 M  $\text{FeSO}_4$ , 0,06 M  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und 0,04 M  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  bei pH 1,5 möglich ist. Hierfür wurden Prozessparameter von McGary und Stadler [72] übertragen, angepasst und Quarz-Mikrowaage-Untersuchungen zur Prozesscharakterisierung durchgeführt. Ausgehend von den Einzelelementelektrolyten wurden so Erkenntnisse zu Abscheideparametern, Stabilitätsbereichen und dem Einfluss der Wasserstoffentwicklung erhalten. Demnach ist immer mit einer starken Wasserstoffentwicklung und pH-Wert-Veränderung zu rechnen. Das Verhalten der Eisenabscheidung ist vergleichbar mit dem in anderen Arbeiten dokumentierten [61, 99]. Die Stromausbeute im hier untersuchten Versuchsaufbau beträgt 22%. Die metallische Galliumabscheidung ist im hier betrachteten Potentialbereich bis  $-1500\text{ mV}$  nicht möglich (siehe auch [70]). Messungen am Gesamtelektrolyten zeigen, dass Gallium im System mit Eisen dennoch bei positiveren Potentialen reduziert und in das Deposit eingebunden werden kann. Dieses Verhalten wird als induzierte Koabscheidung definiert. Dies ist in der Literatur für Metalle der Eisengruppe (Fe, Ni und Co) und im speziellen für Fe-Mo [47, 71, 87] bereits bekannt und anerkannt. Die Reduktion von weniger edlen Metallen wird dadurch möglich, dass die Enthalpie der Legierungsbildung negativ ist [47].

Aufgrund des niedrigen pH-Wertes, der erforderlichen Überspannung und der dadurch starken Wasserstoffentwicklung kann die parallele Ausfällung und Einbindung von Hydroxiden nicht unterbunden werden. Der verwendete Elektrolyt ist demnach nicht für eine direkte, sauerstofffreie Legierungsabscheidung geeignet. Die Stromausbeute im Gesamtelektrolyten wurde mit 10% bestimmt. 90% des verbrauchten Stroms fließt demzufolge in Nebenreaktionen wie die Wasserstoffentwicklung. Durch die Anwendung einer alternierenden potentiostatischen Abscheidung sowie der sorgfältigen Anpassung der Pulspotentiale und Pulszeiten können dennoch dichte, homogene  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ -Schichten hergestellt werden. Die Schichten haben einen vernachlässigbar kleinen Sauerstoffgehalt, der eindeutig Galliumhydroxid  $\text{GaO}(\text{OH})$  zugeordnet werden kann. Durch Wechselwirkung des Elektrolyten mit der Arbeitselektrode ist der O-Anteil in den ersten 50 nm der aufwachsenden Schicht leicht erhöht. Alle Schichten auf nicht texturiertem Substrat haben eine (110)-Fasertextur ohne bevorzugte Orientierung in der Schichtebene. Magnetische Messungen bestätigen die hohe Qualität der hergestellten Schichten.

Mit den so gewonnenen Erkenntnissen wurden mittels templatbasierter Abscheidung Fe- und Fe-Ga-Nanodrähte hergestellt. Aus dem einfachen Fe-Elektrolyten lassen sich bis zu einem Porendurchmesser von 400 nm potentiostatisch Drähte herstellen. Wird der Porendurchmesser weiter verringert, werden die Abscheidebedingungen verändert. Sowohl die elektrische Feldverteilung als auch die Diffusion der Ionen im Elektrolyten sind in den langen, quasi eindimensionalen Porenkanälen anders als auf der horizontalen glatten Au-Elektrode. Zur Diffusionsschichtdicke im Bulkelektrolyten kommt die Länge der Porenkanäle hinzu, sodass die Diffusionswege länger werden. Abhängig vom Templatmaterial kann es zwischen den Elektrolytbestandteilen und den Porenwänden zu Interaktionen kommen, die den Stofftransport beeinträchtigen. Je enger die Porenkanäle werden, desto größer wird der Einfluss der Wasserstoffblasenbildung. Diese können an den Porenwänden anhaften und die Diffusionswege verringern beziehungsweise diese vollständig blockieren. Mit alternierendem Potentialverlauf können dennoch Fe-Drähte mit Durchmessern  $\geq 70$  nm präpariert werden. Dafür müssen im Vergleich zur Herstellung von dünnen Schichten sowohl die Pulspotentiale als auch die Pulszeiten den veränderten Abscheidebedingungen in den Porenkanälen angepasst werden.

Es wurde gezeigt, dass Fe-Ga-Drähte mit hohem Aspektverhältnis, aber nur bis zu einem Porendurchmesser von  $\geq 100$  nm hergestellt werden können. Eine weitere Reduzierung des Porendurchmessers führt zu segmentierten Drähten, die an der Oberfläche rau und am unteren Ende dicker als am oberen sind. Der Porendurchmesser kann nicht vollständig gefüllt werden. Trotz sorgfältiger Annäherung der Abscheidebedingungen können keine homogenen Drähte ohne Zusammensetzungsgradient entlang der Wachstumsrichtung präpariert werden. Auch der hohe Sauerstoffgehalt und die teilweise Auflösung des Templats kann mit den in der Elektrochemie bekannten Methoden nicht reduziert werden. Sowohl Morphologie und Zusammensetzungsgradient als auch die Auswertung der Stromantwort über den Prozessverlauf zeigen, dass die Abscheidung von Fe-Ga aus einfachem wässrigen Elektrolyten in Template mit einem Porenkanaldurchmesser von 70 nm instabil ist. Die resultierenden Nanodrähte sind technologisch nicht verwendbar.

Eine weitere Optimierung der Abscheidebedingungen ist im Rahmen der technologischen Möglichkeiten nicht erreicht worden. Ziel weiterer Versuche muss sein, die induzierte Kodposition zu stabilisieren und die Hydroxidbildung sowie einbindung zu vermeiden.

### 7.2 Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyten

Die Komplexierung der im Elektrolyten enthaltenen Metallionen beeinflusst neben der Elektrolyt- und Prozessstabilität (siehe Abschnitt 5.3) auch die Stromausbeute (siehe Abschnitt 5.2). EQCM-Messungen haben gezeigt, dass die Stromausbeute im Fe-Elektrolyten

mit 20% gleich bleibt, im Gesamtelektrolyten aber von 10 auf 15% erhöht werden konnte. Das Abscheideverhalten mit Komplexierung bewirkt weiterhin eine deutliche Verbesserung im Anteil der gebildeten und eingebundenen Hydroxide. Im Vergleich zum unkomplexierten Elektrolyten ist der Hydroxidanteil mit 5% vernachlässigbar klein (statt 45%).

Auch im komplexierten Ga-Cit-Elektrolyten ist bis zu einem Potential von -1500 mV keine Abscheidung von metallischem Gallium möglich. Die bis -1500 mV erzielte Massebelegung der Arbeitselektrode und kann nur teilweise bzw. verzögert aufgelöst werden. Es wird vermutet, dass das Deposit passiviert ist bzw. die Hydroxide durch einen trägen pH-Wertausgleich nur langsam wieder hydratisieren. Auch im komplexierten Elektrolyten ist eine Galliumabscheidung nur durch induzierte Koabscheidung möglich.

Messungen im Gesamtelektrolyten belegen die Unterdrückung der Hydroxidbildung. Es konnte gezeigt werden, dass im Bereich bis -1300 mV Eisen und zwischen -1300 und -1500 mV Fe-Ga-Phasen gebildet werden. Potentiostatische Messungen und EDX-Schichtanalysen bestätigen diese Ergebnisse.

In-situ-Messungen mit alternierender Abscheidung belegen, dass im Abscheidepuls  $E_1$  Material deponiert wird, dieses Material aber im Relaxationspuls  $E_2$  stabil ist. In  $E_2$  wird keine Masse aufgelöst. Auch mit potentiostatischer Abscheidung werden Fe-Ga-Schichten hergestellt, die homogen, dicht und frei von sichtbaren Defekten sind. Die Komplexierung des Elektrolyten resultiert unabhängig vom Abscheideregime in sauerstoffarmen Schichten. Der maximal nachweisbare O-Anteil liegt bei 2 at.% und damit an der Nachweisgrenze des XPS.

Auch hier bestätigen die magnetischen Messungen die hohe Qualität der elektrochemisch hergestellten Schichten. Die homogene Morphologie und Zusammensetzung, das Fehlen von Fremdphasen und Defekten und der vernachlässigbar kleine Sauerstoffgehalt führen zu vergleichbar guter Sättigungsmagnetisierung wie in einkristallinen Massivproben. Mit der Sättigungsmagnetisierung von 1,57 T parallel zur Schichtebene und der geringen Koerzitivität werden wichtige Voraussetzungen für eine Anwendung als magnetostruktive Schicht erfüllt.

Im unkomplexierten Elektrolyten wurde das eingeschränkte Diffusionsverhalten zwischen Reaktionsfront und Bulkelektrolyt in den Porenkanälen für das segmentierte Wachstum und den Zusammensetzungsgradienten verantwortlich gemacht. Durch die Komplexierung des Fe-Ga-Elektrolyten kann dieses Diffusionsverhalten verbessert werden. Sowohl mit potentiostatischer als auch mit gepulster Abscheidung ist die Präparation von  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ -Nanodrähten mit einem Durchmesser von 70 nm in AAO-Templaten möglich. Die gepulste Abscheidung führt kaum zur Verbesserung des Konzentrationsgradienten entlang der Drahtachse ( $\pm 1,7$  at.% im Vergleich zu  $\pm 2,2$  at.%). Der Einfluss der alternierenden Abscheidung auf die Zusammensetzung kann demnach als unbedeutend gewertet werden. Die Längenverteilung der Nanodrähte liegt im Rahmen der relativen Standardabweichung

chung von Proben hergestellt von McGary u.a. [12], die mit gepulster Abscheidung und dem Rotating-Disc-Verfahren gearbeitet haben. Die hier vorgestellte Herstellungsvariante kommt demnach mit einem einfacheren Versuchsaufbau zu gleichen oder besseren Ergebnissen, obwohl die Abscheidebedingungen durch einen reduzierten Porendurchmesser sowie ein erhöhtes Aspektverhältnis der Template erschwert sind.

Die Herstellung von  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ -Nanodrähten in AAO-Template konnte durch die Komplexierung mit einem einfachen Abscheideverfahren ermöglicht werden. Das Ziel der hier vorgelegten Arbeit wurde somit erreicht.

### 7.3 Diskussion der Untersuchung zur lokalen Mikrostruktur von Nanodrähten

In den hier vorgestellten TEM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sowohl mit potentiostatischer als auch mit alternierend Abscheidung aus komplexiertem Elektrolyten lange und durchgängige  $\text{Fe}_{80\pm 2}\text{Ga}_{20\mp 2}$ -Nanodrähte in AAO-Template präpariert werden können. Dabei ist der Einfluss der Abscheidemethode auf Zusammensetzung, Struktur und Mikrostruktur sehr gering. Entgegen der Erwartung wird mit der potentiostatischen Abscheidung eine gleiche oder sogar bessere Nanodrahtqualität erzielt.

Beide Abscheideregime erzeugen eine bevorzugte (110)-Kristallorientierung. Die Kristallitgröße wurde in der Größenordnung der Porendurchmesser bestimmt, wobei die Probe hergestellt mit alternierender Abscheidung größere Kristallite enthält. SAD-Analysen entlang der Drahtachse ergeben eine Modifikation der bevorzugten Wachstumsrichtung und eine Zunahme der Kristallitgröße mit fortschreitender Prozessdauer.

Weiterhin wurde entlang der Drahtachse kein Zusammensetzungsgradient gefunden. Die EDX-Messungen zusammen mit SAD/ND- und FFT-Analysen ergeben eine ungeordnete  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ -Hauptphase. Es konnten keine oxydischen Phasen gefunden werden. Der Sauerstoffgehalt wurde als vernachlässigbar klein bestimmt. Auch Ausscheidungen geordneter Phasen, wie der  $\text{L1}_2$  oder  $\text{DO}_3$  Phase, wurden nicht gefunden. Solche Ausscheidungen werden für die Reduktion des magnetostriktiven Effekts ab einem Galliumgehalt von 19 bzw. 20 at.% verantwortlich gemacht [28]. Scheinbar unterdrückt die elektrochemische Abscheidung von Fe-Ga-Legierungen die Ausbildung der geordneten Phasen.

Beide Proben zeigen verschiedene Kontrastvarianten, die größtenteils Verspannungen zugeordnet werden können. Die gepulst abgeschiedene Probe zeigt zusätzlich verstärkte und sehr charakteristische fischgrätenartige Linienkontraste. STEM- und EELS-Messungen können belegen, dass diese Liniendefekte vergleichsweise dünne Lamellenstellen sind, wodurch das Fe/O-Verhältnis verändert und mehr Sauerstoff gemessen wird. Dieser Sauerstoffgehalt kann der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix zugeordnet werden. Die als fischgrätenförmig bezeichneten Liniendefekte entstehen bei der Abscheidung mit zwei Potentialen. Die dabei gebil-



### 7.3 Diskussion der Untersuchung zur lokalen Mikrostruktur von Nanodrähten

deten Verspannungen werden durch die FIB-Präparation stärker abgetragen und führen zu einem Oberflächen- oder Materialkontrast.

Durch die gepulste Abscheidung werden Defekte oder verschieden verspannte Multilagen erzeugt. Für eine Anwendung als Aktor oder Sensor sollten diese vermieden werden. Eine zukünftige Herstellung von Nanodrähten sollte deshalb mit potentiostatischer Abscheidung durchgeführt werden. Diese führt zu vergleichbar guter Zusammensetzung, Struktur und Mikrostruktur.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführten Untersuchungen zeigen Wege zur elektrochemischen Kodeposition von  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$  auf. Hierzu wurden die Elektrolytzusammensetzung und die Vorgänge während der Abscheidung detailliert untersucht, um daraus die Abscheideparameter für die Präparation von Nanodrähten mit einem Durchmesser von 70 nm und hohem Aspektverhältnis zu definieren. Offene Fragen hinsichtlich der verwendeten Elektrolytzusammensetzung und im Besonderen in Bezug auf das Metallionen-Komplexbildner-Verhältnis wurden geklärt. Die Vorgänge im Elektrolyten wurden in-situ mittels Quarzmikrowaage-Analysen untersucht. Eigenschaften wie Zusammensetzungsgradienten entlang der Wachstumsrichtung, Sauerstoffgehalt und Spannungen innerhalb der deponierten Materialien wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie sowie analytischer Transmissionselektronenmikroskopie untersucht und in Bezug zur aktuellen Literatur diskutiert.

Das Hauptaugenmerk lag auf dem Vergleich der Abscheidung aus einfachem und komplexiertem Elektrolyten und im Besonderen dem Einfluss des Komplexbildners auf den Abscheidungsprozess. Es konnte gezeigt werden, dass dünne Fe-Ga-Schichten schon aus einfachen wässrigen Elektrolyten abgeschieden werden können. In-situ Quarzmikrowaage-Analysen zeigen, dass Gallium, das als Einzelelement nicht abgeschieden werden kann, nur in Anwesenheit von Fe induziert kodeponiert wird. Gleichzeitig konnte nachgewiesen werden, dass durch die starke Hydrolyseneigung der Ga-Ionen bei pH-Wert-Änderungen immer Hydroxide gebildet und in das Deposit eingebunden werden. Durch die Einführung einer alternierenden potentiostatischen Abscheidung mit einem Reduktions- und einem Relaxationsschritt können dennoch dichte und homogene  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ -Schichten mit wenigen Defekten und einem vernachlässigbar kleinen Sauerstoffgehalt hergestellt werden. Die Übertragung des Abscheideregimes von flachen Substraten in Template ist nur bis zu einem Porendurchmesser  $\geq 100$  nm möglich. Eine weitere Verringerung des Porendurchmessers führt zu eingeschränktem Massetransport in den engen Porenkanälen und zu inhomogener Morphologie sowie zu Zusammensetzungsgradienten entlang der Wachstumsrichtung. Erst durch die Komplexierung der Metallionen im Elektrolyten durch Citrat wird die Bildung und Einbindung von Hydroxiden während der Abscheidung unterbunden. So ist sowohl mit potentiostatischer, als auch mit gepulster Abscheidung die Präparation von  $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ -Nanodrähten mit einem Durchmesser von 70 nm möglich.

Die detaillierte lokale Analyse von Gefüge und Struktur zeigt, dass durch die elektrochemi-

sche Abscheidung auch über den für das Legierungssystem Fe-Ga kritischen Galliumgehalt von 19 bzw. 20 at.% hinaus Ausscheidungen geordneter Phasen vermieden werden können. Diese Ausscheidungen werden für einen Rückgang der Magnetostriktion verantwortlich gemacht. Mit den vorliegenden Ergebnissen ist somit eine hohe Magnetostriktion elektrochemisch hergestellter Legierungen zu erwarten.

Die detaillierte Untersuchung und Modellierung der magnetischen Eigenschaften geht über den Rahmen dieser Arbeit weit hinaus. Die Charakterisierung ausgedehnter Schichten kann mit Hilfe eines Zweilaserstrahl-Magnetostruktionsmessplatzes [100] basierend auf dem Biegebalkenprinzip erfolgen [101, 102]. Die magnetfeldinduzierte Ausdehnung einer dünnen ferromagnetischen Schicht, die fest an ein unmagnetisches Substrat gebunden ist, verursacht die Biegung des Substrates. Diese Biegung ist sehr gering, kann aber optisch mit ausreichend großem Abstand als Reflektionsänderung eines auf die Probe gerichteten Laserstrahls mit sehr hoher Präzision gemessen werden [100]. Damit ist die Messung der Sättigungsmagnetostruktionskonstante  $\lambda_S$  sowie des magnetoelastischen Kopplungskoeffizienten  $b_S$  möglich [100].

Eine Magnetostruktionsmessung der Drähte im Templat wurde als nicht zielführend bewertet. Spannungen, die eine mögliche Längenänderung im Templat mit sich bringen, können bisher nicht abgeschätzt und interpretiert werden. Eine direkte Messung der Magnetostruktion am Einzeldraht ist mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) bzw. Magnetkraftmikroskopie (MFM) denkbar.

Abschließend bleibt festzustellen, dass die Optimierung und das materialwissenschaftliche Verständnis der Fe-Ga-Legierung eine Grundvoraussetzung für eine mögliche Nutzung als magnetostruktives Material darstellt. Erst durch die Optimierung der elektrochemischen Abscheidung aus wässrigem Elektrolyten und der damit verbundenen Herstellung von defektarmen und homogenen Fe-Ga-Schichten sowie Nanodrähten ist eine Anwendung denkbar.





## Literaturverzeichnis

- [1] EKREEM, N.B. ; OLABI, A.G. ; PRESCOTT, T. ; RAFFERTY, A. ; HASHMI, M.S.J.: An overview of magnetostriction, its use and methods to measure these properties. In: *Journal of Materials Processing Technology* 191 (2007), Nr. 1-3, S. 96–101
- [2] CALKINS, F. T. ; FLATAU, A. B. ; DAPINO, M. J.: Overview of Magnetostrictive Sensor Technology. In: *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 18 (2007), Nr. 10, S. 1057–1066
- [3] OLABI, A. G. ; GRUNWALD, A.: Design and application of magnetostrictive materials. In: *Materials and Design* 29 (2008), Nr. 2, S. 469 – 483
- [4] CLARK, A. E. ; RESTORFF, J. B. ; WUN-FOGLE, M. ; LOGRASSO, T. A. ; SCHLAGEL, D. L.: Magnetostrictive Properties of Body-Centered Cubic Fe-Ga and Fe-Ga-Al Alloys. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 36 (2000), Nr. 5, S. 3238 – 3240
- [5] SCHURTER, H. M. ; ZHANG, Y. ; WU, R. ; FLATAU, A. B.: Mechanical behavior and auxetic properties of Galfenol. In: *Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites 2009* 7289 (2009), Nr. 1, S. 72891Y
- [6] UENO, T. ; SUMMERS, E. ; HIGUCHI, T.: Machining of iron-gallium alloy for microactuator. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 137 (2007), Nr. 1, S. 134 – 140
- [7] BASANTKUMAR, R.R. ; STADLER, B.J.H. ; ROBBINS, W.P. ; SUMMERS, E.M.: Integration of Thin-Film Galfenol With MEMS Cantilevers for Magnetic Actuation. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 42 (2006), Nr. 10, S. 3102–3104
- [8] UENO, T. ; HIGUCHI, T.: Two-DOF Micro Magnetostrictive Bending Actuator for Wobbling Motion. In: *Magnetics, IEEE Transactions on* 44 (2008), Nov, Nr. 11, S. 4078–4080
- [9] UENO, T. ; SUMMERS, E. ; WUN-FOGLE, M. ; HIGUCHI, T.: Micro-magnetostrictive vibrator using iron-gallium alloy. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 148 (2008), Nr. 1, S. 280 – 284
- [10] WENZEL, C. ; ADOLPHI, B. ; MERKEL, U. ; JAHN, A. ; MARSCHNER, U. ; ZISKE, J. ; NEUBERT, H. ; FISCHER, W.-J.: Resonant bending sensor based on sputtered Galfenol. In: *Sensors and Actuators A* 156 (2009), Nr. 1, S. 129–133

- [11] GURUSWAMY, S. ; SRISUKHUMBOWORNCHAI, N. ; CLARK, A.E. ; RESTORFF, J.B. ; WUN-FOGLE, M.: Strong, ductile, and low-field-magnetostrictive alloys based on Fe-Ga. In: *Scripta Materialia* 43 (2000), Nr. 3, S. 239 – 244
- [12] MCGARY, P. D. ; TAN, L. W. ; ZOU, J. ; STADLER, B. J. H. ; DOWNEY, P. R. ; FLATAU, A. B.: Magnetic nanowires for acoustic sensors (invited). In: *Journal of Applied Physics* 99 (2006), Nr. 8, S. 308–310
- [13] UENO, T. ; SAITO, C. ; IMAIZUMI, N. ; HIGUCHI, T.: Miniature spherical motor using iron-gallium alloy (Galfenol). In: *Sensors and Actuators A: Physical* 154 (2009), Nr. 1, S. 92 – 96
- [14] LUPU, N. ; CHIRIAC, H. ; PASCARIU, P.: Electrochemical deposition of FeGa/NiFe magnetic multilayered films and nanowire arrays. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), Nr. 7, S. 07B511
- [15] MCGARY, P. D. ; REDDY, K. S. M. ; HAUGSTAD, G. D. ; STADLER, B. J. H.: Combinatorial Electrodeposition of Magnetostrictive Fe(1-x)Ga(x). In: *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010), Nr. 12, S. D656–D665
- [16] ISELT, Diana: *Herstellung und Charakterisierung von FeGa Legierungsschichten*, Technische Universität Dresden, Diplomarbeit, 2010
- [17] OKAMOTO, H.: The Fe-Ga (Iron-Gallium) System. In: *Journal of Phase Equilibria* 11 (1990), Nr. 6, S. 576–581
- [18] IKEDA, O. ; KAINUMA, R. ; OHNUMA, I. ; FUKAMICHI, K. ; ISHIDA, K.: Phase equilibria and stability of ordered b.c.c. phases in the Fe-rich portion of the Fe-Ga system. In: *Journal of Alloys and Compounds* 347 (2002), Nr. 1-2, S. 198–205
- [19] KAWAMIYA, N. ; ADACHI, K. ; NAKAMURA, Y.: Magnetic Properties and Mossbauer Investigations of Fe-ga Alloys. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 33 (1972), Nr. 5, S. 1318–1327
- [20] PREDEL, B. ; MADELUNG, O. (Hrsg.): *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys: Dy-Er ... Fr-Mo*. Landolt-Börnstein, New Series IV/5E, 1995
- [21] CLARK, A. E. ; WUN-FOGLE, M. ; RESTORFF, J. B. ; DENNIS, K. W. ; LOGRASSO, T. A. ; MCCALLUM, R. W.: Temperature dependence of the magnetic anisotropy and magnetostriction of  $Fe_{100-x}Ga_x$  ( $x= 8.6, 16.6, 28.5$ ). In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), Nr. 10, S. 10M316



- [22] ZHANG, J. ; MA, T. ; YAN, M.: Effect of heat treatment on structure, magnetization and magnetostriction of  $Fe_{81}Ga_{19}$  melt-spun ribbons. In: *Physica B: Condensed Matter* 404 (2009), Nr. 21, S. 4155–4158
- [23] MUDIVARTHI, C. ; NA, S.-M. ; SCHAEFER, R. ; LAVER, M. ; WUTTIG, M. ; FLATAU, A. B.: Magnetic domain observations in Fe-Ga alloys. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010), Nr. 14, S. 2023 – 2026
- [24] SRISUKHUMBOWORNCHAI, N. ; GURUSWAMY, S.: Large magnetostriction in directionally solidified FeGa and FeGaAl alloys. In: *Journal of Applied Physics* 90 (2001), Nr. 11, S. 5680–5688
- [25] MUDIVARTHI, C. ; LAVER, M. ; CULLEN, J. ; FLATAU, A. B. ; WUTTIG, M.: Origin of magnetostriction in Fe-Ga. In: *Journal of Applied Physics* 107 (2010), S. 09A957
- [26] MORAL, A. del ; ALGARABEL, P. A. ; ARNAUDAS, J. I. ; BENITO, L. ; CIRIA, M. ; FUENTE, C. de l. ; GARCIA-LANDA, B. ; IBARRA, M. R. ; MARQUINA, C. ; MORELLON, L. ; TERESA, J. M.: Magnetostriction effects. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 242-245 (2002), Nr. Part 2, S. 788–796
- [27] CULLITY, B. D.: *Introduction to magnetic materials (Herausgeber: Cohen, M.)*. Addison-Wesley, 1972
- [28] LOGRASSO, T.A. ; SUMMERS, E.M.: Detection and quantification of D03 chemical order in Fe-Ga alloys using high resolution X-ray diffraction. In: *Materials Science and Engineering: A* 416 (2006), Nr. 1-2, S. 240–245
- [29] DATTA, S. ; ATULASIMHA, J. ; FLATAU, A.B.: Figures of merit of magnetostrictive single crystal iron-gallium alloys for actuator and sensor applications. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), Nr. 24, S. 4017–4031
- [30] CLARK, A. E. ; HATHAWAY, K. B. ; WUN-FOGLE, M. ; RESTORFF, J. B. ; LOGRASSO, T. A. ; KEPPENS, V. M. ; PETCULESCU, G. ; TAYLOR, R. A.: Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe-Ga alloys. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), Nr. 10, S. 8621–8623
- [31] CULLEN, J. R. ; CLARK, A. E. ; WUN-FOGLE, M. ; RESTORFF, J. B. ; LOGRASSO, T. A.: Magnetoelasticity of Fe-Ga and Fe-Al alloys. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 226-230 (2001), Nr. Part 1, S. 948–949
- [32] ESTRINE, E. C. ; HEIN, M. ; ROBBINS, W. P. ; STADLER, B. J. H.: Composition and crystallinity in electrochemically deposited magnetostrictive galfenol (FeGa). In: *Journal of Applied Physics* 115 (2014), Nr. 17, S. 17A918

- [33] DOWNEY, P. R. ; FLATAU, A. B.: Magnetoelastic bending of Galfenol for sensor applications. In: *49th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials* Bd. 97, AIP, 2005, S. 10R505
- [34] ATULASIMHA, J. ; FLATAU, A. B.: A review of magnetostrictive iron-gallium alloys. In: *Smart Materials and Structures* 20 (2011), Nr. 4, S. 043001
- [35] EVANS, P. G. ; DAPINO, M. J.: Stress-dependent susceptibility of Galfenol and application to force sensing. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010), Nr. 7, S. 074517
- [36] YOO, J.-H. ; RESTORFF, J. B. ; WUN-FOGLE, M. ; FLATAU, A. B.: The effect of magnetic field annealing on single crystal iron gallium alloy. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), Nr. 7, S. 07B325
- [37] WANG, B.W. ; LI, S.Y. ; ZHOU, Y. ; HUANG, W.M. ; CAO, S.Y.: Structure, magnetic properties and magnetostriction of  $Fe_{81}Ga_{19}$  thin films. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008), Nr. 5, S. 769–773
- [38] CLAEYSSEN, F. ; LHERMET, N. ; LETTY, R.L. ; BOUCHILLOUX, P.: Actuators, transducers and motors based on giant magnetostrictive materials. In: *Journal of Alloys and Compounds* 258 (1997), Nr. 1-2, S. 61 – 73
- [39] GHODSI, M. ; UENO, T. ; TESHIMA, H. ; HIRANO, H. ; HIGUCHI, T. ; SUMMERS, E.: Zero-power positioning actuator for cryogenic environments by combining magnetostrictive bimetal and HTS. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 135 (2007), Nr. 2, S. 787 – 791
- [40] BARD, A. J. ; BARD, A. J. (Hrsg.) ; PARSONS, R. (Hrsg.) ; JORDAN, J. (Hrsg.): *Standard potentials in aqueous solutions*. Marcel Dekker, New York, 1985
- [41] SALTMAN, W. M. ; NACHTRIEB, N. H.: The Electrochemistry of Gallium. In: *Journal of the Electrochemical Society* 100, No. 3 (1953), S. 126 – 130
- [42] PAUNOVIC, M. ; SCHLESINGER, M.: *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. John Wiley & Sons, Inc., 1998
- [43] SCHLESINGER, M.: *Physical Considerations*. In: *Modern Electroplating (Herausgeber: Schlesinger, M. und Paunovic, M.)*. John Wiley & Sons, INC., 2000
- [44] BRENNER, A.: *Electrodeposition of alloys*. New York and London, Academic Press, 1963
- [45] PODLAHA, E. J. ; LANDOLT, D.: Induced Codeposition: III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt, and Iron. In: *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997), Nr. 5, S. 1672 – 1680

- [46] LANDOLT, D.: Fundamental aspects of alloy plating. In: *Plating and Surface Finishing* 88 (2001), Nr. 9, S. 70 – 79
- [47] LIANG, D. ; MALLET, J. J. ; ZANGARI, G.: Underpotential Codeposition of Fe-Pt Alloys from an Alkaline Complexing Electrolyte: Electrochemical Studies. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011), März, Nr. 3, S. D149–D157
- [48] PIERRE, J.L. ; GAUTIER-LUNEAU, I.: Iron and citric acid: A fuzzy chemistry of ubiquitous biological relevance. In: *Biometals* 13 (2000), Nr. 1, S. 91–96
- [49] SILLAN, L. G. ; SILLAN, A. E. L. G. ; Martell M. L. G. ; Martell (Hrsg.): *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Section II: Organic Liquids..* Bd. 17. The Chemical Society, London, 1964
- [50] HAMM, R. E. ; SHULL, C. M. ; GRANT, D. M.: Citrate Complexes with Iron(II) and Iron(III). In: *Journal of the American Chemical Society* 76 (1954), Nr. 8, S. 2111–2114
- [51] TIMBERLAKE, C. F.: Iron-malate and iron-citrate complexes. In: *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 0 (1964), Nr. 975, S. 5078–5085
- [52] AMICO, P. ; GIUSEPPE, P. D. ; CUCINOTTA, V. ; RIZZARELLI, E. ; SAMMARTANO, S.: Equilibrium study of iron(II) and manganese(II) complexes with citrate ion in aqueous solution: Relevance to coordination of citrate to the active site of aconitase and to gastrointestinal absorption of some essential metal ions. In: *Inorganica Chimica Acta* 36 (1979), Nr. 0, S. 1 – 7
- [53] MATZAPETAKIS, M. ; KOURGIANTAKIS, M. ; DAKANALI, M. ; RAPTOPOULOU, C. P. ; TERZIS, A. ; LAKATOS, A. ; KISS, T. ; BANYAI, I. ; IORDANIDIS, L. ; MAVROMOUSTAKOS, T. ; SALIFOGLU, A.: Synthesis, pH-Dependent Structural Characterization, and Solution Behavior of Aqueous Aluminum and Gallium Citrate Complexes. In: *Inorganic Chemistry* 40 (2001), Nr. 8, S. 1734–1744
- [54] HARRIS, W. R. ; MARTELL, A. E.: Aqueous complexes of gallium(III). In: *Inorganic Chemistry* 15 (1976), Nr. 3, S. 713–720
- [55] GLICKSON, J. D. ; WEBB, J. ; GAMS, R. A.: Effects of Buffers and pH on in Vitro Binding of <sup>67</sup>Ga by L1210 Leukemic Cells. In: *Cancer Research* 34 (1974), Nr. 11, S. 2957–2960
- [56] CLAUSEN, M. ; ÖHMAN, L.-O ; PERSSON, P.: Spectroscopic studies of aqueous gallium(III) and aluminum(III) citrate complexes. In: *Journal of Inorganic Biochemistry* 99 (2005), Nr. 3, S. 716 – 726

- [57] SCHLÖRB, H. ; HAEHNEL, V. ; KHATRI, M. S. ; SRIVASTAV, A. ; KUMAR, A. ; SCHULTZ, L. ; FÄHLER, S.: Magnetic nanowires by electrodeposition within templates. In: *Physica Status Solidi B* 247 (2010), Nr. 10, S. 2364–2379
- [58] POURBAIX, M.: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Gauthiers-Verlag, Paris, 1963
- [59] IZAKI, M.: *Electrodeposition of Iron and Iron Alloys*. In: *Modern Electroplating* (Herausgeber: Schlesinger, M. Paunovic, M.). John Wiley & Sons, INC., 2000
- [60] BRANKOVIC, S. R. ; BAE, S.-E. ; LITVINOV, D.: The effect of  $Fe^{3+}$  on magnetic moment of electrodeposited CoFe alloys—Experimental study and analytical model. In: *Electrochimica Acta* 53 (2008), Nr. 20, S. 5934 – 5940
- [61] KOZA, J. A.: *Electrocrystallisation of CoFe Alloys under the Influence of External Homogeneous Magnetic Fields*, TU Dresden, Diss., 2007
- [62] SCHINDLER, W. ; SCHNEIDER, O. ; KIRSCHNER, J.: Electrodeposition of ultrathin magnetic films of Fe and Co. In: *J. Appl. Phys.* 81 (1997), Nr. 8, S. 3915 – 3917
- [63] MATSUSHIMA, H. ; FUKUNAKA, Y. ; ITO, Y. ; BUND, A. ; PLIETH, W.: Anomalous scaling of iron thin film electrodeposited in a magnetic field. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 587 (2006), Nr. 1, S. 93 – 98
- [64] QIN, D.-H. ; ZHANG, H.-L. ; XU, C.-L. ; XU, T. ; LI, H.-L.: Magnetic domain structure in small diameter magnetic nanowire arrays. In: *Applied Surface Science* 239 (2005), Nr. 3-4, S. 279–284
- [65] HUANG, G.S. ; XIE, Y. ; WU, X.L. ; YANG, L.W. ; SHI, Y. ; SIU, G.G. ; CHU, P. K.: Formation mechanism of individual alumina nanotubes wrapping metal (Cu and Fe) nanowires. In: *Journal of Crystal Growth* 289 (2006), Nr. 1, S. 295 – 298
- [66] CORNEJO, D.R. ; PADRON-HERNANDEZ, E.: Study of magnetization process in ordered Fe nanowire arrays. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316 (2007), Nr. 2, S. 48 – 51
- [67] BORISSOV, D. ; ISIK-UPPENKAMP, S. ; ROHWERDER, M.: Fabrication of Iron Nanowire Arrays by Electrodeposition into Porous Alumina. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 8, S. 3133–3138
- [68] HAEHNEL, V. ; FÄHLER, S. ; SCHAAF, P. ; MIGLIERINI, M. ; MICKEL, C. ; SCHULTZ, L. ; SCHLÖRB, H.: Towards smooth and pure iron nanowires grown by electrodeposition in self-organized alumina membranes. In: *Acta Materialia* 58 (2010), Nr. 7, S. 2330 – 2337

- [69] REICHEL, E.: Die elektroanalytische Bestimmung des Galliums. In: *Zeitschrift für analytische Chemie* Volume 87 (1932), Nr. 9-10, S. 321–332
- [70] FLAMINI, D. O. ; SAIDMAN, S. B. ; BESSONE, J. B.: Electrodeposition of gallium onto vitreous carbon. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 37 (2007), Nr. 7, S. 467–471
- [71] REDDY, K. S. M. ; ESTRINE, E. C. ; LIM, D.-H. ; SMYRL, W. H. ; STADLER, B. J. H.: Controlled electrochemical deposition of magnetostrictive  $Fe_{1-x}Ga_x$  alloys. In: *Electrochemistry Communications* 18 (2012), S. 127–130
- [72] MCGARY, P. D. ; STADLER, B. J. H.: Electrochemical deposition of  $Fe_{1-x}Ga_x$  nanowire arrays. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), Nr. 10, S. 10R503
- [73] REDDY, K. S. M. ; PARK, J. J. ; NA, S.-M. ; MAQABLEH, M. M. ; FLATAU, A. B. ; STADLER, B. J. H.: Electrochemical Synthesis of Magnetostrictive Fe-Ga/Cu Multilayered Nanowire Arrays with Tailored Magnetic Response. In: *Advanced Functional Materials* 21 (2011), Nr. 24, S. 4677–4683
- [74] ESTRINE, E. C. ; ROBBINS, W. P. ; MAQABLEH, M. M. ; STADLER, B. J. H.: Electrodeposition and characterization of magnetostrictive galferol (FeGa) thin films for use in microelectromechanical systems. In: *Journal of Applied Physics* 113 (2013), Nr. 17, S. 17A937
- [75] MASUDA, H. ; FUKUDA, K.: Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. In: *Science* 268 (1995), S. 1466 – 1468
- [76] JESSENSKY, O. ; MÜLLER, F. ; GÖSELE, U.: Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. In: *Applied Physics Letters* 72 (1998), Nr. 10, S. 1173–1175
- [77] CHOI, J. ; SAUER, G. ; NIELSCH, K. ; WEHRSPÖHN, R. B. ; GÖSELE, U.: Hexagonally Arranged Monodisperse Silver Nanowires with Adjustable Diameter and High Aspect Ratio. In: *Chemistry of Materials* 15 (2003), Nr. 3, S. 776–779
- [78] NIELSCH, K. ; MÜLLER, F. ; A.-P., Li ; ; GÖSELE, U.: Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition. In: *Adv. Mat.* 12 (2000), Nr. 8, S. 582–586
- [79] LANDOLT, D. ; MARLOT, A.: Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys. In: *Surface and Coatings Technology* 169-170 (2003), S. 8 – 13
- [80] SAUERBREY, G.: Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 155 (1959), S. 206–222

- [81] THOMAS, J. ; GEMMING, T: ELDISCA C - a new version of the program for identifying electron diffraction patterns. In: M. LUYBERG, T. W. K. Tillmann T. K. Tillmann (Hrsg.): *EMC 2008, Aachen* Bd. 1, Springer-Verlag, Berlin, 2008, S. 231–232
- [82] WANG, Chao ; CHEN, Shenhao ; YU, Xiling: Anodic Dissolution of Iron in a Magnetic Field with Holographic Microphotography. In: *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996), Nr. 12, S. L283–L285
- [83] WANG, Chao ; CHEN, Shenhao ; MA, Houyi: Reactivation of Passivated Iron Electrodes in a Magnetic Field. In: *Journal of The Electrochemical Society* 145 (1998), Nr. 7, S. 2214–2218
- [84] SÜPTITZ, R.: *Einfluss homogener und inhomogener Magnetfelder auf die Korrosion ferromagnetischer Elektroden*, TU Dresden, Dissertation, 2011
- [85] LEISTNER, K. ; KRAUSE, A. ; FÄHLER, S. ; SCHLÖRB, H. ; SCHULTZ, L.: Electrode processes during Fe-Pt electrodeposition studied by electrochemical quartz crystal microbalance. In: *Electrochimica Acta* 52 (2006), Nr. 1, S. 170 – 176
- [86] LAI, Y. ; LIU, J. ; YANG, J. ; WANG, B. ; LIU, F. ; ZHANG, Z. ; LI, J. ; LIU, Y.: Incorporation Mechanism of Indium and Gallium during Electrodeposition of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011), Nr. 12, S. D704–D709
- [87] PREDEL, B. ; VOGELBEIN, W.: Thermodynamische Untersuchung der Systeme Eisen-Gallium und Kobalt-Gallium. In: *Thermochimica Acta* 13 (1975), Nr. 2, S. 133 – 145
- [88] FUNK, A.: *Elektrochemische Herstellung und Charakterisierung von Eisen- und Eisen-Gallium Nanodrähten aus einem einfachen wässrigen Elektrolyten*, TU Dresden, Kleiner Beleg, 2012
- [89] LI, D.Y. ; SZPUNAR, J.A.: A Monte Carlo simulation approach to the texture formation during electrodeposition II. Simulation and experiment. In: *Electrochimica Acta* 42 (1997), Nr. 1, S. 47 – 60
- [90] ADOLPHI, B. ; MCCORD, J. ; BERTRAM, M. ; OERTEL, C.-G. ; MERKEL, U. ; MARSCHNER, U. ; SCHÄFER, R. ; WENZEL, C. ; FISCHER, W.-J.: Improvement of sputtered Galfenol thin films for sensor applications. In: *Smart Materials and Structures* 19 (2010), Nr. 5, S. 055013
- [91] GIANNUZZI, L.A. ; STEVIE, F.A.: A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation. In: *Micron* 30 (1999), Nr. 3, S. 197 – 204

- [92] YU, J. ; LIU, J. ; ZHANG, J. ; WU, J.: TEM investigation of FIB induced damages in preparation of metal material TEM specimens by FIB. In: *Materials Letters* 60 (2006), Nr. 2, S. 206 – 209
- [93] SHI, J. B. ; CHEN, Y. J. ; LIN, Y. T. ; WU, C. ; CHEN, C. J. ; LIN, J. Y.: Synthesis and characteristics of Fe nanowires. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1* 45 (2006), Nr. 12, S. 9075–9077
- [94] BHATTACHARYYA, S. ; JINSCEK, J. R. ; KHACHATURYAN, A. ; CAO, H. ; LI, J. F. ; VIEHLAND, D.: Nanodispersed DO<sub>3</sub>-phase nanostructures observed in magnetostrictive Fe–19 In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), Mar, S. 104107
- [95] BHATTACHARYYA, S. ; JINSCEK, J.R. ; LI, J.F. ; VIEHLAND, D.: Nanoscale precipitates in magnetostrictive Fe<sub>1-x</sub>Gax alloys for 0.1<x<0.23. In: *Journal of Alloys and Compounds* 501 (2010), Nr. 1, S. 148 – 153
- [96] MAYER, J. ; GIANNUZZI, L. A. ; KAMINO, T. ; MICHAEL, J.: TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage. In: *MRS Bulletin* 32 (2007), 5, S. 400–407
- [97] MOBERLYCHAN, W. ; HOBLER, J. G. ; ADAMS, D. P. ; AZIZ, M. ; SCHENKEL, T.: Fundamentals of focused ion beam nanostructural processing: Below, at, and above the Surface. In: *MRS Bulletin* 32 (2007), Nr. 5, S. 424 – 432
- [98] MADSEN, L.D. ; WEAVER, L. ; JACOBSEN, S.N.: Influence of material properties on TEM specimen preparation of thin films. In: *Microscopy Research and Technique* 36 (1997), Nr. 5, S. 354–361
- [99] LEISTNER, K.: *Elektrodeponierte hartmagnetische Fe-Pt-Schichten und Fe/Pt-Vielfachschichten.*, TU Dresden, Dissertation, 2007
- [100] GANG, Andreas: *Magnetostruktionsmessungen an magnetischen dünnen Schichten*, TU Dresden, Diplomarbeit, 2011
- [101] BRUECKNER, W. ; LANG, C. ; SCHNEIDER, C. M.: Sensitive measurement of magnetostriction effects in thin films by means of a two-beam free-sample deflection method. In: *Review of Scientific Instruments* 72 (2001), Nr. 5, S. 2496–2497
- [102] LACHEISSERIE, E. du Tremolet d. ; PEUZIN, J. C.: Magnetostriction and internal stresses in thin films: the cantilever method revisited. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 136 (1994), S. 189–196





## Publikationen in peer-review Zeitschriften

„Electrodeposition of Fe-Ga Alloys: From Thin Films to Nanowires“ Diana Iselt, Alexander Funk, Ludwig Schultz und Heike Schlörb, ECS Electrochemistry Letters, 2 (3) D13-D15 (2013).

„Electrodeposition of Fe-based Magnetic Alloy Nanowires“ Heike Schlörb, Margitta Uhlemann, Veronika Haehnel, Diana Iselt, Annett Gebert, Zeitschrift für physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics, 227(8), 1071-1082 (2013).

„Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of the Fe-Ga Co-Deposition“ Diana Iselt, Kristina Tschulik, Steffen Oswald, Darius Pohl, Ludwig Schultz und Heike Schlörb, Journal of the Electrochemical Society, 159, H633 (2012).

„Electrodeposition and characterization of Fe<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> alloy films“ Diana Iselt, Uwe Gaitzsch, Steffen Oswald, Sebastian Fähler, Ludwig Schultz und Heike Schlörb, Electrochimica Acta, 56, 5178 (2011).



# Danksagung

Diese Arbeit ist am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden entstanden. Zu aller erst möchte ich all denen danken, die zur Anfertigung dieser Arbeit beigetragen haben und mich während meiner Promotionszeit unterstützt haben.

Mein Dank gilt vor allem **Prof. Dr. Ludwig Schultz**, der mir die Möglichkeit gegeben hat meine Dissertation am IFW Dresden durchzuführen. Neben der wissenschaftlichen Betreuung möchte ich die fortwährende Unterstützung und Förderung in dieser Zeit honorieren. Es wurde mir damit möglich, meine Ergebnisse bei zahlreichen Konferenzen und Workshops vorzustellen, Kooperationspartner zu finden und mein Wissen auch über die Grenzen meines Themengebietes hinaus zu vertiefen. Danke für das Vertrauen, Erfahrungen in Sachen Organisation sammeln zu können.

Vielen Dank an **Prof. Dr. Konnelius Nielsch** für sein Interesse an meinem Thema und die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Besonderen Dank möchte ich **Dr. Heike Schlörb** für die tiefgründige Betreuung auf dem Gebiet der Elektrochemie zukommen lassen. Sie stand immer mit Rat und Tat zur Seite. Regelmäßige Besprechungen, konstruktive Diskussionen, inspirierende Ideen sowie kritisches Hinterfragen haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Danke für die Hilfestellungen bei organisatorischen Fragen und Problemen, die teilweise über den Rahmen dieser Arbeit hinaus gingen. Besonders möchte ich dir dafür danken, dass du nie aufgegeben hast, meine meist zu wortreichen Sätze und negativen Formulierungen ins nüchtern-wissenschaftliche Licht zu rücken.

Mein Dank gilt weiterhin **Dr. Sebastian Fähler** für seine Unterstützung im Fachgebiet des Magnetismus.

Die stete Hilfestellung und Unterstützung bei allen Laborversuchen, die unkomplizierte Zusammenarbeit, die Ordnung und Sauberkeit im Labor, das offene Ohr sowie die Herstellung von unendlich vielen Aluminiumoxid-Membranen haben dank **Sabine Neitsch** das Arbeiten leichter gemacht.

Ein großer Dank geht an **Dr. Veronika Hähnel**. Für Laboreinweisungen, Tipps zur Durchführung und die Weitergabe von Erfahrungen, für die unermüdliche Hilfsbereitschaft und zahlreiche Hilfestellungen bei kleinen und großen Problemen, für unkomplizierte Messzeit-tauschoptionen sowie das gute Büroklima bin ich dir zu tiefen Dank verpflichtet. Danke! **Kristina Tschulik** danke ich für die engagierte und unkomplizierte Durchführung der ersten EQCM Messungen. Die Einführung in die Messmethode, Hilfestellungen bei Auswertung

und Interpretation sowie das gemeinsame Abstecken von Messparametern waren für weitere Versuche essentiell.

Weiterhin möchte ich mich bei **Dr. Margitta Uhlemann** und **Dr. Karin Leistner** für die zahlreichen Diskussionen und für die Beantwortung meiner vielfältigen Fragen zur Elektrochemie bedanken. Danke, dass ihr euer Wissen und eure Erfahrungen mit mir geteilt habt. **Kerstin Hennig** und **Morion Johne** danke ich für die Leihgaben von zahlreichen Laborutensilien und die Hilfestellungen im Labor.

**Christine Damm** gebührt mein Dank für die aufwendige und intensive TEM-Analyse meiner Nanodrahtproben. Bei **Dr. Darius Pohl** möchte ich mich für die Durchführung und die gemeinsame Auswertung der HRTEM-Analysen sowohl der Schichten als auch der Nanodrähte bedanken. Doch erst durch die klassische und FIB-Lamellen-Präparation durch **Tina Sturm** und **Almut Pöhl** wurden diese Messungen erst möglich.

**Alexander Funk** danke ich für die unkomplizierte Zusammenarbeit während seiner Studienarbeiten sowie für die große Unterstützung im Labor während meiner Schwangerschaft. Studenten wie dich sollte es öfter geben. Zum Ende dieser Arbeit war Tom Sieger die gute Seele und eine große Unterstützung im Labor.

**Dr. Sandra Kauffmann-Weiß**, **Dr. Anja Backen** und **Anett Diestel** haben für die Dünnschichtversuche die Au-Beschichtung der Substrate durchgeführt. Das Zuschneiden der Substrate übernahm stets sehr zuverlässig **Barbara Eichler**. Bei **Dr. Steffen Oswald** möchte ich mich für die XPS-Messungen bedanken. Für Einweisungen und Hilfestellungen möchte ich mich bei **Dr. Volker Neu** am VSM; **Dr. Uwe Gaitzsch**, **Dr. Sandra Kauffmann-Weiß**, **Dr. Anja Backen** an XRD und Texturkiste und **Konrad Güth** am REM bedanken. Ich bedanke mich bei **Andreas Gang** für den Aufbau eines Magnetostruktionsmessplatzes für dünne Schichten. Vielen Dank für die gut funktionierende Zusammenarbeit und die stete Bereitschaft, meine Fragen zu beantworten.

Hinter mir liegt eine Zeit mit spannenden Erkenntnissen, tiefgründigen Diskussionen, überraschenden Wendungen und einem großen Sack voll (Lebens-)Erfahrung. Für die entspannte Atmosphäre im Büro, den Mittagspausen und nach der Arbeit, für die mal mehr und mal weniger fachspezifischen Diskussionen, viele unterstützende Worte, die Zerstreuung und noch viel mehr danke ich Freunden und Kollegen: **Veronika Hähnel**, **Fritz Kurth**, **Lars Kühn**, **Anja Backen**, **Sandra Kauffmann-Weiß**, **Anett Diestel**, **Tom Marr**, **Maria Krautz**, **Inge Lindemann**, **Kristina Tschulik**, **Franziska Karnbach**, **Frank Schmidt**, **Sebastian Wicht**, **Sebastian Schneider**, **Andreas Krause**, **Chris Elschner**. Danke Danke Danke.....

Abschließend bedanke ich mich bei meinem Mann **Darius**, meinem Sohn **Anton** und meiner Familie für die Unterstützung, das entgegen gebrachte Verständnis und die Hilfestellungen, ohne die diese Arbeit nicht zu dem geworden wäre, was sie ist.

# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, Diana Pohl, dass ich die vorliegende Arbeit ohne die unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten: Prof. Dr. Ludwig Schultz und Dr. Heike Schlörb.

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt.

Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die vorliegende Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist noch nicht veröffentlicht worden.

Die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden wird anerkannt.

Dresden, den 09.06.2015

---

Diana Pohl