

UNIVERSITAT DE BARCELONA  
FACULTAT DE QUÍMICA  
DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

Programa de Doctorat d'Electroquímica: Ciència i Tecnologia  
Bienni 2004-2006

**L'anoditzat d'alumini com a eina per a la  
fabricació de nanomaterials 1D**

Memòria que presenta Josep M Montero Moreno per  
optar al títol de Doctor per la Universitat de Barcelona

Directors:

**Carlos Müller Jevenois**

Catedràtic de Química Física  
Universitat de Barcelona

**Maria Sarret Pons**

Professora titular de Química Física  
Universitat de Barcelona

Barcelona, 30 de març de 2009

## **Capítol 4**

**Modificació del sistema Al / OAA per a la  
síntesi de nanofil·ls metàl·lics mitjançant  
tècniques electroquímiques polsants**

---

# Modificació del sistema Al / OAA per a la síntesi de nanofils metàl·lics mitjançant tècniques electroquímiques polsants

---

### 4.1. La deposició electroquímica en capes poroses d'alúmina anòdica

L'obtenció de nanofils metàl·lics per electrodeposició assistida amb alúmina anòdica es realitza normalment utilitzant com a elèctrode la membrana porosa sense capa barrera i amb una fina pel·lícula conductora (normalment d'or) dipositada per bombardeig en una de les cares (Au/OAA). El procediment de preparació és delicat, atesa la fragilitat de les membranes (difícil manipulació) i involucra un número de tres etapes [180, 182, 183, 193]. Un sistema de treball alternatiu i més avantatjós consisteix en utilitzar l'estructura porosa *in situ* com a elèctrode per a dipositar directament sobre l'alumini base (Al/OAA). El procés de preparació és significativament més pràctic, ja que el número de passos implicats és menor, només un, que és senzill i no requereix cap equipament addicional a l'utilitzat per a anoditzar. A més, com que no s'elimina l'alumini base, es facilita extremadament la manipulació de les estructures poroses.

El principal problema que presenta aquest mètode alternatiu és la pròpia estructura de doble capa de l'alúmina [194]. L'electròlit que omple els porus no entra en contacte directe amb l'alumini substrat, sinó que n'està aïllat per la capa barrera. L'electrodeposició sobre l'alumini anoditzat no és possible si no s'assoleix un voltatge suficientment elevat com per a compensar la resistència elèctrica de la capa barrera i, per tant, la resposta en corrent del sistema és fortament dependent del gruix d'aquesta capa. Existeix una relació exponencial entre el voltatge aplicat a la capa barrera i la densitat de corrent que hi circula, que, a més, és inversa respecte el gruix de la capa [4.a]. Una implicació d'aquest fet és que petites discrepàncies locals en el gruix de la capa barrera originen grans diferències en el pas de corrent local entre porus.

[4.a] 
$$j = A \cdot e^{\beta \cdot V/d}$$

Aquesta distribució de corrents elèctrics locals genera grans diferències en les velocitats de deposició del metall a cadascun dels porus, conduint a una falta d'homogeneïtat total en la longitud dels nanofils crescuts. Quan s'intenta dipositar a través d'un sistema d'aquest tipus sense cap tractament, només uns quants porus (prèvia aplicació d'un elevat voltatge de deposició) s'omplen del metall i sobreixen ràpidament a la superfície de l'alúmina. Arribat aquest punt, desapareix el confinament 1D imposat pel porus i el dipòsit pot créixer en les tres direccions de l'espai. Es formen en aquest cas estructures esfèriques com les observades a la figura 4.1, i es produeix un augment considerable de l'àrea electròdica a mesura que l'estructura augmenta de mida. Apart que la deposició en aquestes estructures és més fàcil (més accessible i menys limitat per difusió), el seu creixement bloqueja els porus veïns, empitjorant encara més la poca homogeneïtat del procés. D'altra banda, el procés paral·lel de despreniment d'hidrogen contribueix a la falta d'homogeneïtat formant bombolles que clouen els porus.

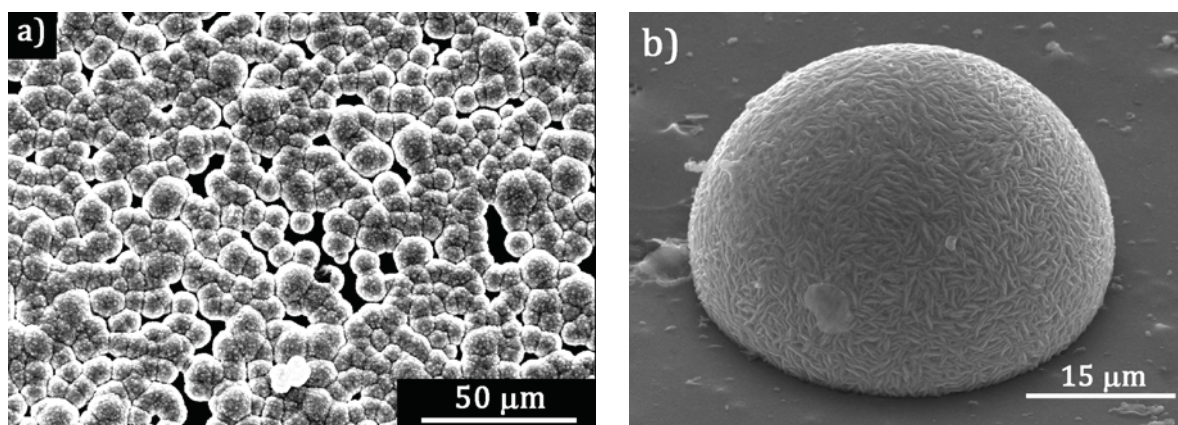


Figura 4.1. a) Superfície de la capa d'alúmina després de dipositar níquel (bany Watts); b) estructura esfèrica de cobalt (bany tipus Watts de cobalt) sobre la capa d'alúmina.

### ***4.2. Aprimament de la capa barrera: la tècnica i la mecànica del procés***

En aquest capítol s'analitza la possibilitat de reduir controladament el gruix de la capa barrera a través de l'aplicació d'un senyal electroquímic modulad immediatament després de l'anoditzat (utilitzant el mateix sistema experimental). L'objectiu del procés és minimitzar la resistència elèctrica originada per la capa barrera, el que permetrà una deposició més homogènia dels nanofils a través del sistema Al/OAA. Amb aquesta finalitat, en primer lloc s'ha optimitzat el procés, utilitzant l'electrodeposició de níquel en bany Watts com a referència (article adjunt al final del capítol) i, a continuació, s'han assajat altres banys de cobalt, or i plata, detallats a la taula 2.2 a la part experimental (capítol 2).



El procediment d'aprimament es basa en la proporcionalitat existent entre el gruix de la capa barrera i el voltatge aplicat durant el procés d'anoditzat [4.b], [123].

$$[4.b] \quad e_{cb} = K \cdot V_{AN}, \text{ amb } K \approx 1.15 \text{ nm } V^{-1}$$

L'aprimament i reducció de la compacitat de la capa barrera s'aconsegueix actuant sobre les dimensions de les cel·les de la capa porosa, disminuint el camp elèctric generat a la capa barrera de manera controlada i progressivament, raó per la qual cal evitar que el mecanisme de dissolució localitzada assistida pel camp elèctric s'aturi. Cal fer atenció en aquest punt perquè existeix un camp elèctric llindar a partir del qual ja no es possible modificar el creixement d'aquesta capa en no produir-se el fenomen de la dissolució localitzada [195]. S'ha de trobar un compromís entre el gruix de la capa barrera a cada instant del procés i el voltatge mínim necessari per a que el procés continuï (sense sobrepassar aquest valor llindar). Així s'incentiva la dissolució de l'òxid a la base del porus respecte la seva formació a la interfase alumini – alumina. Si la caiguda de potencial associada a la capa barrera és massa ràpida, la dissolució de l'òxid s'atura i no hi ha aprimament, amb la qual cosa la reducció del gruix de la capa no serà suficient per a la posterior deposició del metall.

Els criteris triats per a l'optimització del procés són els següents:

- a) possibilitat d'electrodipositar el metall mitjançant tècniques electroquímiques en l'etapa posterior.
- b) homogeneïtat, tant en el grau d'activació de la superfície (respecte l'àrea total, pla XY) com en la velocitat de creixement del dipòsit en els diferents porus (eix Z) per a mantenir una longitud homogènia dels nanofilis.
- c) minimització de la desestructuració de la capa porosa durant el procés de reducció de la capa barrera.

### **4.3. Tipus de senyals aplicats**

Els tipus de senyal electroquímic escollits per a la realització del procés són dos caigudes exponencials diferents de la densitat de corrent aplicada (procés en control de corrent), un de caràcter continu i l'altre discontinu (esglaonat), tal i com es mostra a la figura 4.2a. Aquesta elecció es basa en la informació bibliogràfica recopilada sobre aquest tipus de processos [187, 191, 196-199], la qual ha permès establir les condicions inicials a utilitzar. Amb aquestes dades inicials, s'han optimitzat els diversos paràmetres d'ambdós processos fins a obtenir les corbes mostrades a la figura 4.2b. Es pot veure que les respostes electroquímiques respectives de voltatge

són totalment equivalents en aquestes condicions. D'altra banda, com a norma general s'ha preferit treballar a temperatures baixes (5 °C) per tal de minimitzar el fenomen de l'eixamplament de porus, una conseqüència de l'atac químic que el medi àcid causa a les parets dels porus pel caràcter amfòter de l'alúmina. També s'ha utilitzat el mateix bany de l'anoditzat per a la realització del procés (àcid oxàlic).

Senyal discontinu ( $n_t = 5$ esglaons)	$j_0, t_0$	$j_n = \frac{j_{n-1}}{2},$	$t_n = 2 \cdot t_{n-1}$
Senyal continu	$j_0, t_f$	$j(t) = j_0 \cdot (A \cdot e^{-t/\alpha} + B \cdot e^{-t/\beta})$	

Taula 4.1. Senyals aplicats en el procés d'aprimament de la capa barrera

Cada senyal està caracteritzat per una sèrie de paràmetres. En el cas del senyal esglaonat, la densitat de corrent inicial i la durada del primer esglaó defineixen tots els altres paràmetres. En el cas de la caiguda exponencial contínua, són la densitat de corrent inicial i la durada total del procés. A la taula 4.1 es mostren les expressions algebraïques utilitzades en cada cas.

#### ***4.4. Resultats i discussió dels processos d'aprimament assajats***

Els diversos assaigs realitzats amb ambdós senyals s'han utilitzat en una posterior deposició polsant amb níquel. S'ha fet servir el senyal descrit a l'experimental perquè ha mostrat ser el més efectiu per aquest tipus de sistemes [187, 198]. De l'estudi s'ha extret tota una sèrie de fets que es resumeixen a continuació.

##### ***4.4.1. Limitacions del procés***

En primer lloc, s'ha trobat que hi ha un valor llindar del voltatge final mesurat durant el procés de reducció de la capa barrera (~ 10 V en l'àcid oxàlic emprat). En qualsevol dels experiments assajats si no s'assoleix un valor inferior a aquest no s'aconsegueix la posterior electrodeposició polsant de níquel. També s'ha determinat que anar més enllà de 2 V finals és contraproduent per a la capa. Si la reducció de la capa barrera és massa agressiva, l'alúmina pot perdre totalment o parcialment l'adherència al substrat d'alumini i desprendre's durant l'electrodeposició polsant, situació en la que els nanofils quedaran connectats entre ells per la seva base (unió de tots els porus).

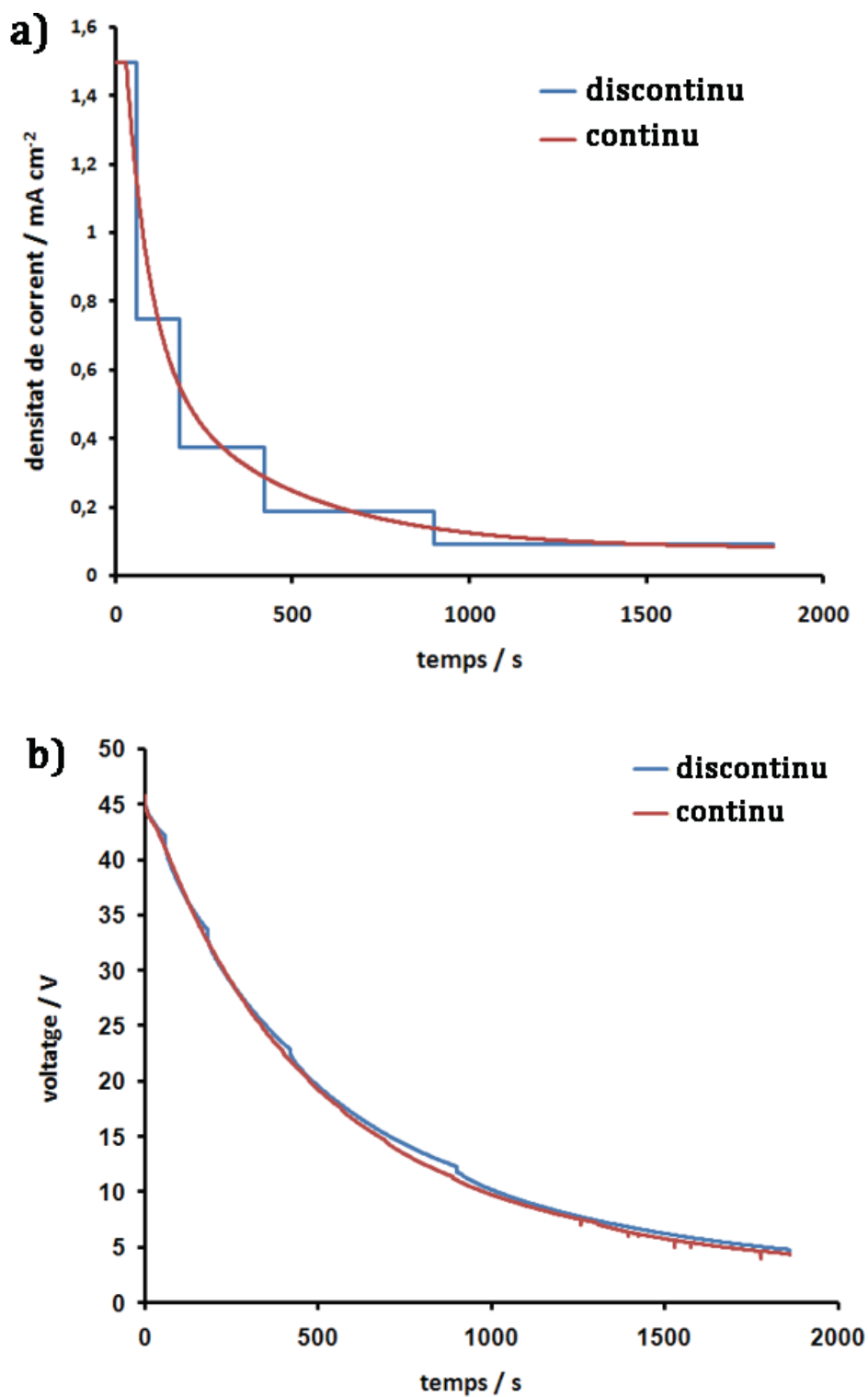


Figura 4.2. a) senyals electroquímics aplicats en l'aprimament de la capa barrera; b) senyals registrats en els respectius processos (condicions optimitzades).

És important que el senyal utilitzat en la deposició polsant del níquel estigui optimitzat, ja que l'homogeneïtat depèn en gran mesura de la seqüència de polsos aplicada. L'optimització del senyal s'ha de realitzar per a cada tipus de procés de reducció, ja que les condicions seran diferents, tot i que l'estructura bàsica del senyal emprat es manté.

#### *4.4.2. Ramificació del porus*

S'ha detectat que el procés de reducció genera una estructura porosa ramificada a la base dels porus de l'anoditzat, ja descrita però poc estudiada [187, 196, 199, 200]. S'ha analitzat aquesta estructura observant els nanofil·ls obtinguts en la següent etapa d'electrodeposició. Aquest fenomen està generat per la relació densitat de porus vs. voltatge (i per extensió, camp elèctric) generat a través de la capa. En disminuir el gruix, es necessita menys voltatge per a mantenir el pas de corrent imposat a través de la capa. Una caiguda prou important del potencial pot arribar a generar el desdoblament dels porus, ja que l'estabilitat del diàmetre de cel·la està determinada pel camp elèctric generat. Les observacions realitzades indiquen que es pot plantejar una correlació entre el número de desdoblements del porus (quatre en les condicions assajades) i l'evolució del voltatge enregistrat. El fet que es produeixin el mateix nombre de ramificacions, tant si el procés és esglaonat com continu, apunta a què la força inductora del desdoblament és l'existència d'un valor llindar de voltatge per sota del qual el diàmetre del porus és insostenible. A la figura 9 de l'article (pàg. 103) s'assenyalen els valors de voltatge als que teòricament els correspon una densitat de porus la meitat que l'etapa anterior i mostra que caldria esperar quatre desdoblements, fet que correlaciona amb les observacions realitzades. De tota manera, no es pot establir que aquests voltatges corresponguin als voltatges llindars per a la inducció de ramificació.

D'altra banda, s'ha trobat que existeix una bona correlació entre la longitud total de l'estructura ramificada i la càrrega aplicada en el procés global, fet coherent amb el mecanisme de l'anoditzat. Així, la longitud de l'estructura varia en funció dels diferents senyals analitzats sempre que es modifiqui la càrrega aplicada en el procés, situació que obre la possibilitat de control del disseny de l'estructura ramificada. En el cas de l'aplicació en síntesi de nanoestructures 1D, interessa minimitzar l'efecte que l'estructura ramificada pugui tenir sobre les propietats dels nanofil·ls. Amb aquesta finalitat s'han seleccionat les condicions que generen l'estructura més reduïda.

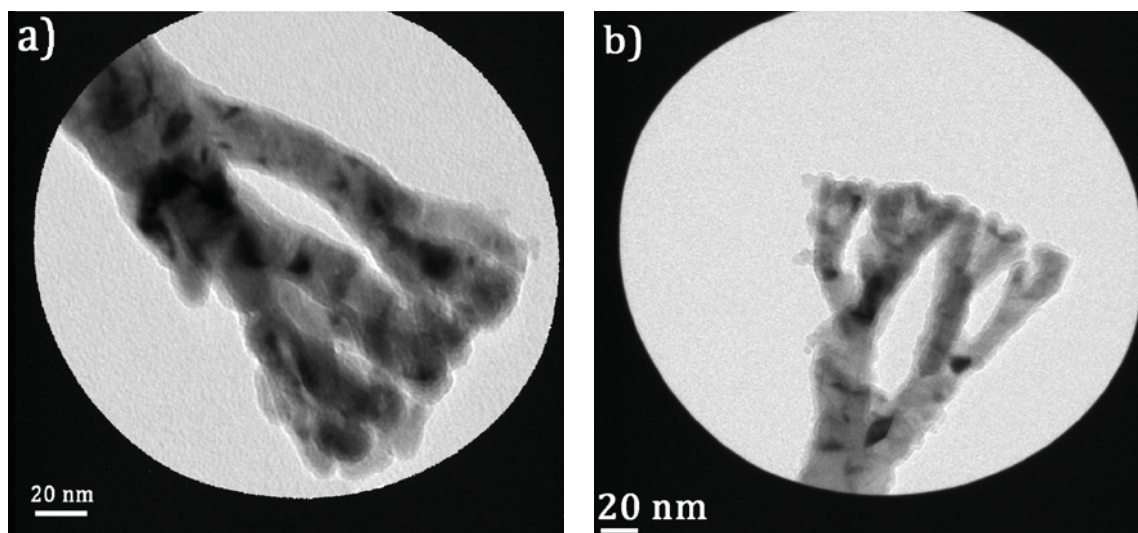


Figura 4.3. Imatges HR-TEM dels extrems de dos nanofils de níquel obtinguts després d'un procés d'aprimament de la capa barrera mitjançant senyal a) esglaonat; b) continu

Les mesures de difracció electrònica obtingudes amb el microscopi HR-TEM mostren de manera qualitativa que l'estructura cristal·lina dels nanofils de níquel en les àrees ramificades és policristal·lina o nanocristal·lina, mentre que en el tronc central del nanofil el creixement és policristal·lí (figura 4.4), tal i com han observat altres autors en nanoestructures d'aquest tipus [201, 202]. Una anàlisi més acurat mostra que el níquel presenta la típica estructura FCC.

### *4.4.3. Comportament de les partícules intermetàliques*

Un altre aspecte interessant del procés d'aprimament és la possibilitat de bloquejar les àrees afectades per la desestructuració causada per les partícules intermetàliques, en funció del tipus de senyal aplicat. S'ha observat que, quan l'aprimament es realitza amb el senyal discontinu, els nanofils de níquel no es dipositen a les àrees afectades per aquestes partícules. En canvi, quan el procés es realitza amb el senyal continu, tota la superfície s'activa i el níquel es diposita arreu de la mostra, fenomen que no ha estat descrit amb anterioritat. L'observació mitjançant microscopi òptic de la superfície de la capa d'alúmina després de dipositar níquel revela un conjunt de punts blancs distribuïts aleatòriament per la superfície sense contingut en níquel. Les imatges en secció de les capes mostren que aquestes àrees corresponen inequívocament a les àrees on la capa barrera està afectada per la desestructuració causada per les partícules, tal i com es descriu al capítol 3. A la figura 4.5 es mostren diverses evidències d'aquest fenomen.



## Modificació del sistema Al / OAA per a la síntesi de nanofil·ls metàl·lics mitjançant tècniques electroquímiques polsants

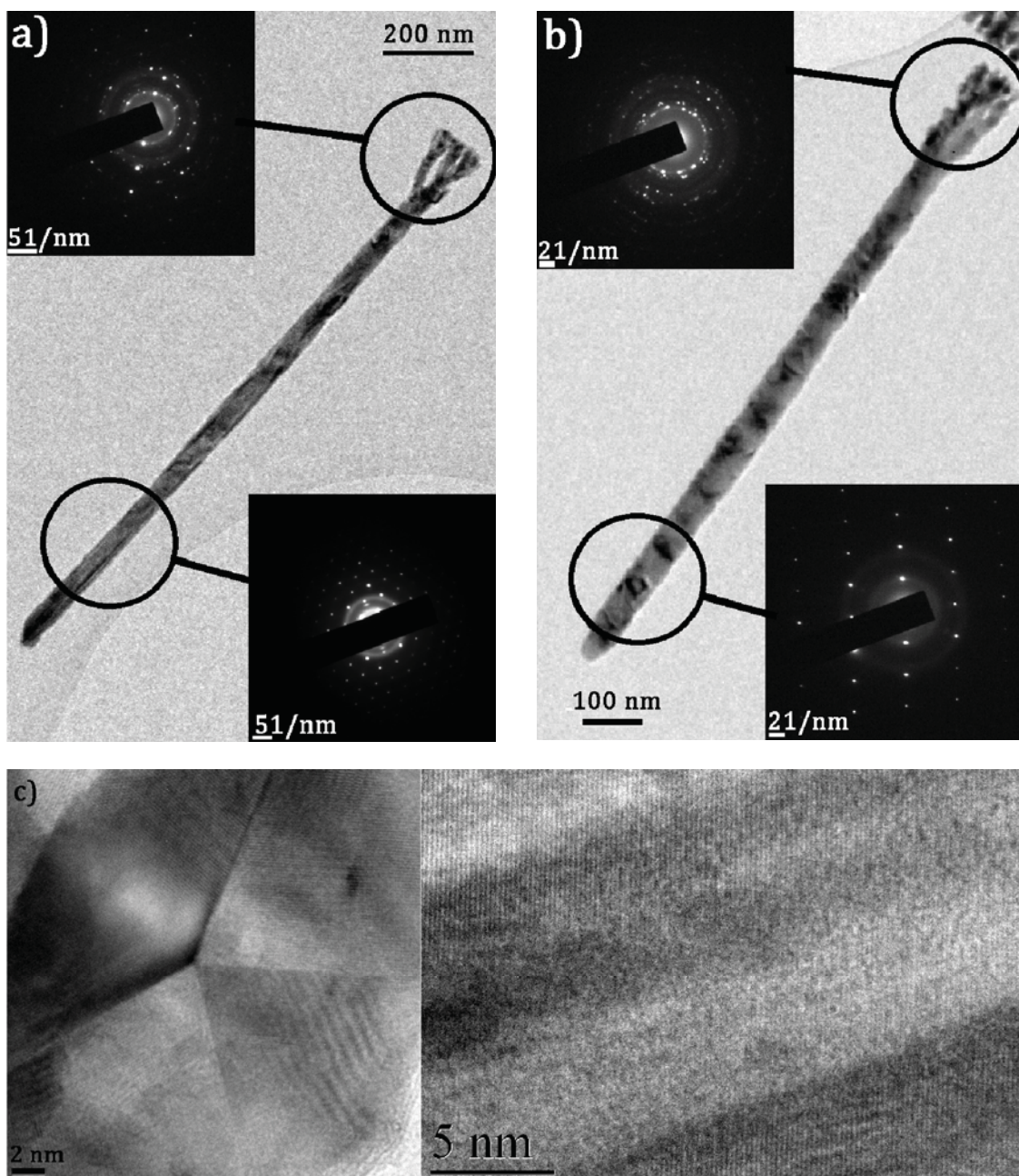


Figura 4.4. Imatges de HR-TEM i difraccions d'electrons associades a diversos punts dels nanofil·ls preparats per aprimament de la capa barrera i deposició polsant en bany Watts a) senyal discontinu; b) senyal continu c) cristall i plans atòmics en un nanofil·l de níquel

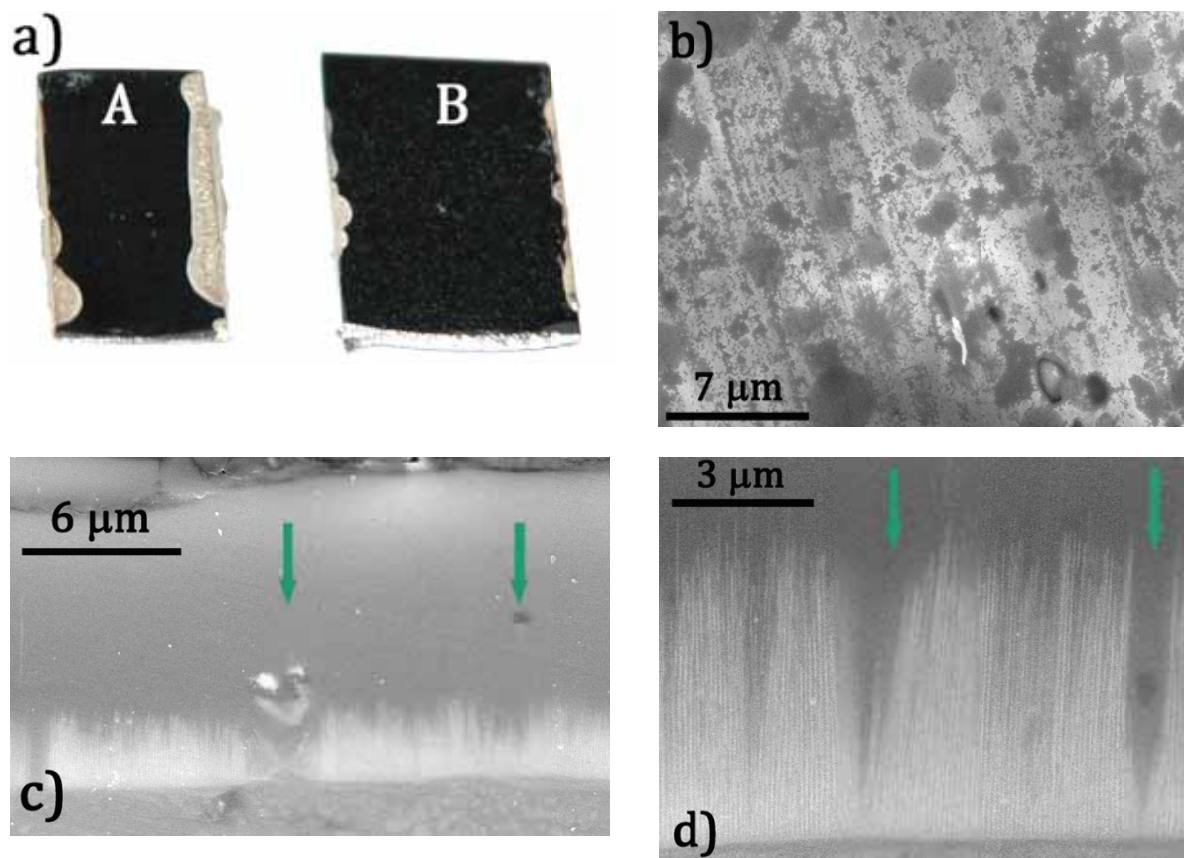


Fig 4.5.a) fotografies de capes Al/OAA amb níquel electrodepositat: l'aprimament de la capa barrera s'ha realitzat segons senyal continu (A) o discontinu (B); b) SEM de la superfície de la mostra B polida mecànicament fins al nivell dels nanofils de níquel (àrees clares), on es veuen els punts no activats per acció dels intermetàl·lics (cercles foscos); c) i d) SEM de seccions de capes d'alúmina porosa amb níquel electrodepositat, les fletxes verdes assenyalen posicions modificades pels intermetàl·lics.

El mecanisme pel qual es produeix aquesta diferenciació en ambdós processos s'ha interpretat com una conseqüència de la manera en què la capa barrera respon als senyals aplicats en les zones afectades pels intermetàl·lics. En aquests punts, tal i com es va evidenciar durant l'estudi del procés d'anoditzat (capítol 3), el procés d'oxidació transcorre a una velocitat menor. Quan el procés d'aprimament es realitza de manera contínua, tota la capa barrera respon bé al canvi gradual de corrent impositat. Si es realitza per salts, els punts on l'anoditzat és lent (les àrees afectades pels intermetàl·lics) no tenen temps de respondre de la mateixa manera a aquests canvis i es queden més endarrerits en l'aprimament, de manera que és menys efectiu i es produeix la distinció entre àrees.

El propi senyal electroquímic enregistrat durant els primers minuts de l'electrodeposició polsant de níquel (etapes inicials del procés) mostra també evidències d'aquest diferent comportament. Com es pot observar a la figura 4.6, es requereix un potencial de deposició més elevat quan la capa barrera s'aprima aplicant un senyal discontinu. Aquest fet revela que els intermetàl·lics són punts



febles de la superfície on el níquel s'hi diposita més fàcilment si el procés d'activació no és l'adequat (senyal continu).

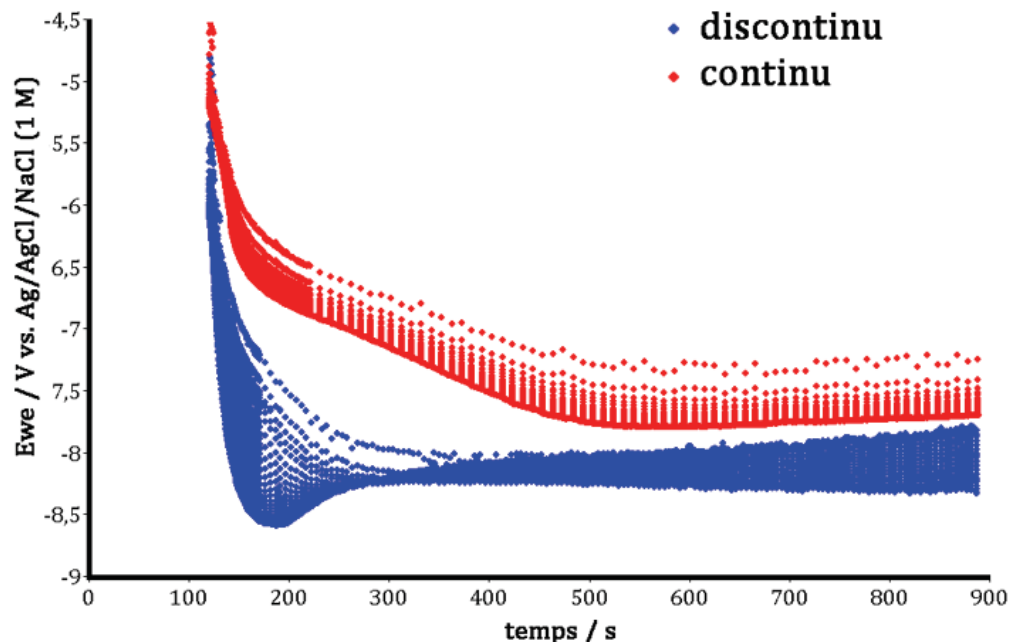


Figura 4.6. Evolució temporal del potencial de deposició del níquel per als dos tipus de senyals utilitzats en l'aprimament de la capa barrera.

#### 4.4.4. Assaigs amb altres metalls: Au, Co i Ag

Aquesta diferenciació en la facilitat de deposició a punts diversos de la mostra ha estat més acusada en el cas dels altres metalls assajats (Co, Au, Ag), tot i utilitzar el mateix tractament que per al níquel i modificar el senyal polsant per a cada bany. En aquest cas, la deposició dels metalls s'ha realitzat majoritàriament sobre les partícules intermetàl·liques en un procés que ha resultat sovint molt poc homogeni. Així, mentre que el níquel s'ha revelat molt poc selectiu en quant a la tendència a dipositar-se sobre les capes Al/OAA modificades mitjançant aquest tipus de senyals, els altres metalls han mostrat una selectivitat més difícil de controlar i s'han dipositat preferentment en els punts més febles de la superfície. A la figura 4.7 es mostren diferents processos de deposició no homogenis en aquests banys.

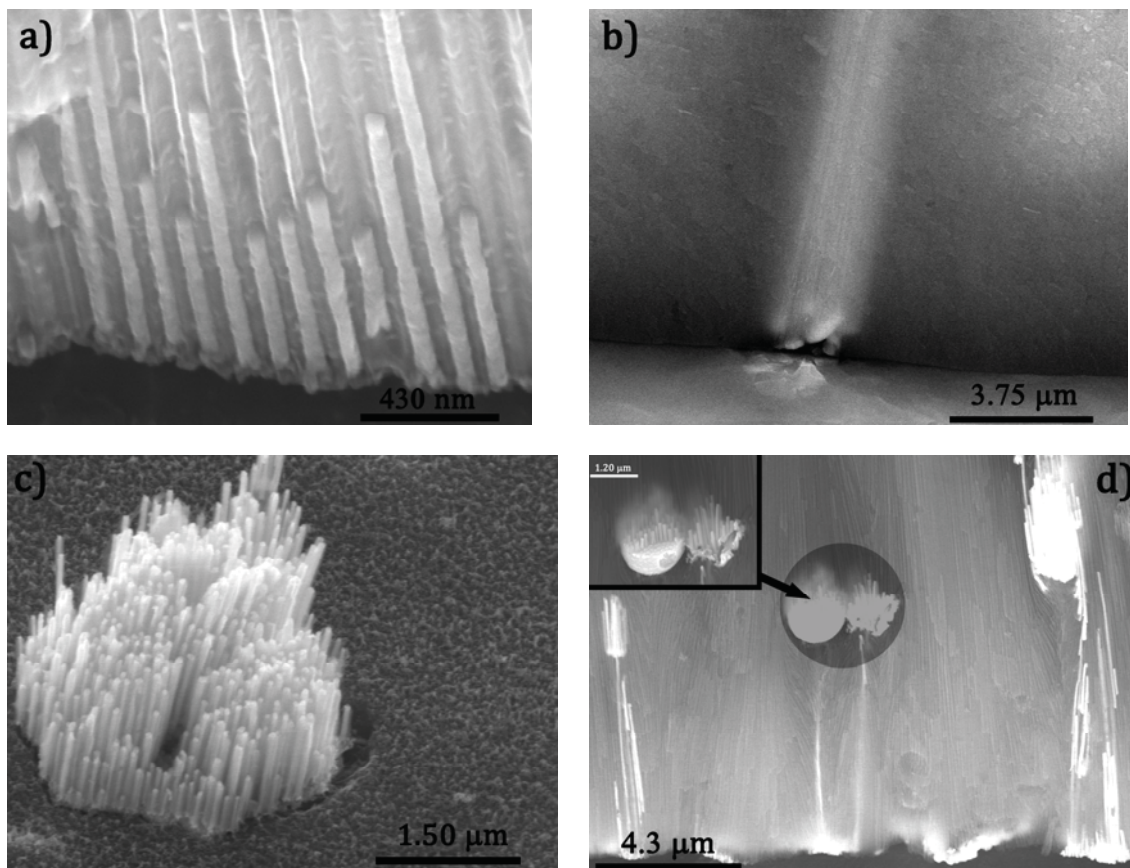


Figura 4.7. a) nanofils de plata dipositats poc homogèniament; b) nanofils de cobalt dipositats en un defecte de la capa barrera; c) aglomeració de nanofils d'or - cobalt observat després d'eliminar completament la capa porosa; d) creixement preferent de nanofils d'or als defectes actius de la capa porosa originats pel diferent comportament dels intermetàl·lics

## Recull d'articles englobats en el capítol 4

---

*Pàg. 103: Production of alumina templates suitable for electrodeposition of nanostructures using stepped techniques*

*J.M. Montero-Moreno, M. Belenguer, M. Sarret, C.M. Müller, Electrochimica Acta 54 (2009) 2529*



***Production of alumina templates suitable  
for electrodeposition of nanostructures  
using stepped techniques***

---



## Production of alumina templates suitable for electrodeposition of nanostructures using stepped techniques

J.M. Montero-Moreno, M. Belenguer, M. Sarret, C.M. Müller\*,<sup>1</sup>

*Electrodep (Department Química Física), Universitat de Barcelona, c/Martí i Franquès 1 E-08028 Barcelona, Spain*

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 28 December 2007

Received in revised form 17 March 2008

Accepted 26 March 2008

Available online 4 April 2008

#### Keywords:

Alumina template

Anodizing

Barrier layer thinning process

Nanowires

### ABSTRACT

In recent years, the possibility of using anodized aluminium as a template to obtain nanowires and nanotubes via electrodeposition has been firmly established. The main problem with this method is the high electrical resistance generated by the barrier layer that isolates the metallic base from the electrodeposition bath. An easy way to decrease this resistance is to perform an additional step before deposition: a barrier layer thinning (BLT) process. Different BLT procedures have been described and although some of them work well, the process is not yet well understood. Here, we present an optimized stepped galvanostatic BLT process and discuss how BLT is achieved. As opposed to the common belief that BLT takes place via dendritic porous growth at the bottom of the porous anodic alumina (PAA), we show that during thinning, a controllable branched-shaped porous structure is generated. Finally, we also analyze the use of stepped techniques to obtain alumina templates with narrower pores than expected in an oxalic acid bath.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Over the last decade much research has been carried out into 1D nanostructures, such as nanowires and nanotubes [1–4]. The characteristic physical and chemical properties of these materials make them very useful for a wide variety of applications: magnetic storage of information, gas sensors, catalysis, fuel cells, electronic and opto-electronic devices, nanopores, nanoconnectors for both quantum devices and nanodevices, etc. Porous anodic alumina (PAA) has emerged as a feasible template for the synthesis of these materials because of its peculiar porous structure. The manufacture of PAA by anodizing aluminium does not require complicated or expensive technology, and it is easy to obtain templates with different degrees of ordering and pore diameters just by modifying the parameters [5–8]. Nanowires and nanotubes are obtained by filling the template with the desired material and a wide variety of methods are available to achieve this [1–4]. Electrodeposition is a reliable technique for obtaining nanostructures made of metals and alloys, but it requires the PAA to be an electrical conductor. The literature [9–11] describes a method for preparing PAA membranes with a conducting layer sputtered on one side, which allows deposition from the other side. However, these membranes are very fragile and they are not easily manipulated. Another possibility is to work

directly with anodized aluminium, but the two-layered structure of PAA (porous and barrier layer) electrically isolates the aluminium matrix from external media and makes the use of electrochemical techniques rather difficult (Fig. 1).

Thus, electrodeposition into anodized aluminium is only possible if the high electrical resistance of the barrier layer is reduced. Many different chemical and electrochemical procedures have been used to achieve barrier layer thinning (BLT) [12–17]. Although some processes are known to work, the way in which BLT is actually achieved is still not well understood and little work has been done to characterize it. It is believed that BLT takes place through dendritic porous growth at the bottom of the PAA, within the barrier layer. This causes a reduction in the thickness and compactness of the barrier layer and thereby a decrease in its electrical resistance. However, since the pioneering paper by Furneaux et al. [18], the subject has been studied very little. Such processes usually involve an unavoidable opening of the pores, which is not desirable if the objective is to produce nanowires with as small a diameter as possible.

In the present work, we analyze the influence of a BLT process on the structure of the alumina template by studying the morphology of the nanowires obtained from the resultant modified PAA. Nanowires fill the pores during deposition and thus generate exact replicas of them. Tree-shaped nanostructures, which can be useful in electronic or opto-electronic devices, were formed using this approach and used to propose an optimal BLT procedure.

Using the same technique, self-ordered PAA has been obtained with pore diameters of less than 20 nm [19]. These dimensions

\* Corresponding author. Tel.: +34 93 402 12 26; fax: +34 93 402 12 31.

E-mail address: [c.muller@ub.edu](mailto:c.muller@ub.edu) (C.M. Müller).

<sup>1</sup> ISE member.

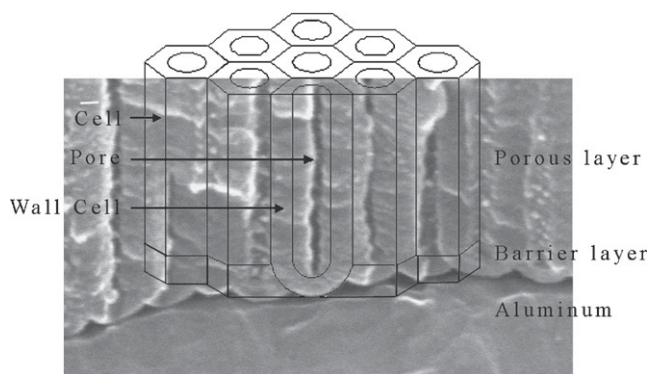


Fig. 1. Schematic representation of the porous anodic alumina (PAA) layer.

are quite difficult to achieve using conventional two-step anodizing processes, even with sulphuric acid baths. The method we use consists of applying a reduced BLT procedure to decrease the pore diameter in the first step and then reanodizing the aluminium at the final voltage after etching off the first PAA.

## 2. Experimental

Self-ordered PAA was fabricated by two-step anodizing of 1050 aluminium alloy sheets ( $14.31 \text{ cm}^2$ ) (AA1050: Al (99.5%); Fe (<0.3%); Si (<0.2%)). A detailed description of the procedure is found in [19,20]. After the surface was prepared (degreasing, alkaline etching, desmutting, electropolishing and acid etching) an ordered alumina layer was generated by two-step potentiostatic anodizing (45 V) in an oxalic acid bath at  $20^\circ\text{C}$ . After 1 h of anodizing, the PAA had a thickness of  $12 \mu\text{m}$  and a pore diameter of about  $40 \text{ nm}$ .

BLT was carried out after anodizing. This consisted of a galvanostatic five-stepped decrease of the current registered during potentiostatic anodizing. The current was reduced by half and its duration doubled at each step except the last one. The BLT signal was defined by the current and time of the initial step. The process was carried out in a single anodizing bath at a controlled temperature ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ). A PAR M 273 potentiostat (100 V compliance voltage) coupled to a voltage divider was used to perform the galvanostatic BLT. Different initial currents ( $1.5\text{--}3.5 \text{ mA cm}^{-2}$ ), step times (30–60 s) and bath temperatures ( $5\text{--}10^\circ\text{C}$ ) were used to optimize the process.

The pore diameter was reduced by asymmetric two-step anodizing. During the first anodization, the voltage was decreased two or three times by steps of 10 V. Then the layer was stripped with a solution that specifically etches the alumina but not the metal. The second anodization was carried out at the final voltage applied during the first anodization. PAA formed by anodizing first at 45 V and second at 35 V or 25 V was prepared as standards.

The BLT process was analyzed by characterizing the PAA using cross section FESEM images (Hitachi S-4100) and, as indicated, by analyzing the 1D nanostructures obtained from these templates by TEM (Philips CM30). Nickel nanowires were synthesized by pulse

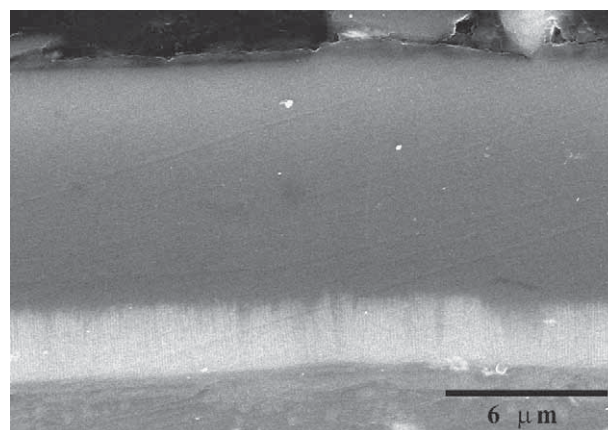


Fig. 2. SEM section of a self-ordered PAA (AA1050, oxalic acid 0.30 M,  $20^\circ\text{C}$ , 45 V) with Ni nanowires ( $2.5 \mu\text{m}$ ) obtained by pulse electrodeposition in a Watts bath (1800 pulses). Sample was embedded in a polymeric resin and mechanically polished.

electrodeposition in a Watts-type-bath, using PAA as the working electrode. The pulse signal consists of the first cathodic galvanostatic pulse ( $70 \text{ mA cm}^{-2}$ , 8 ms) followed by an anodic potentiostatic pulse (3 V, 2 ms) and then a longer open circuit potential period (1 s), as proposed by Nielsch et al. [12]. A BioLogic AMETEK VMP2 potentiostat was used to perform the deposition. Homogeneous filling of the pores was obtained using this experimental setup (Fig. 2). Fischerscope XRF was applied to test the availability of the electrodeposition.

Nanowires, with a length of  $2.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$  (1800 pulses) were then released from the PAA by selective etching of the aluminium oxide using an acidic mixture of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{CrO}_3$ . They were then rinsed with deionised water and stored in acetone. Centrifugation and sonication were used to clean, disperse and separate the nanowires.

## 3. Results and discussion

Different galvanostatic signals were applied in this work to thin the barrier layer (Table 1). Signals are defined by the current density of the first step, the bath temperature, and the duration of the first step.

### 3.1. Analysis of BLT

During BLT, a controllable and reproducible branched-shaped porous structure is generated at the bottom of the PAA, with a gradual reduction in pore diameter.

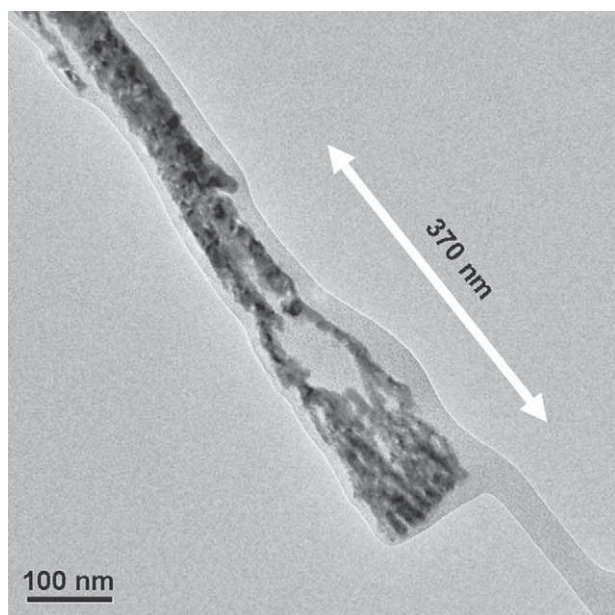
The characteristics of the barrier layer obtained in the thinning process can be correlated with the shape of this branched structure. Fig. 3 shows the bottom end of a Ni nanowire obtained from PAA modified by signal 1, which involves high current density and temperature and a long-step time. In these conditions, a branched structure  $370 \text{ nm}$  long was generated (Table 1).

Table 1  
Applied parameters and length of branches obtained in the different BLT processes

BLT	$T (^\circ\text{C})$	$j_{t=0} (\text{mA cm}^{-2})$	Step time (s)	$L_1 (\text{nm})$	$L_2 (\text{nm})$	$L_R (\text{nm})$	$L_T (\text{nm})$
1	20	3.5	60	163 (12)	60 (9)	141 (7)	365 (13)
2	10	3.5	60	135 (15)	70 (12)	134 (17)	335 (6)
3	10	1.5	60	73 (15)	39 (6)	42 (11)	150 (15)
4	5	1.5	60	60 (11)	46 (9)	33 (6)	132 (3)
5	5	1.5	30	–	–	–	x

Standard deviations are indicated in brackets.

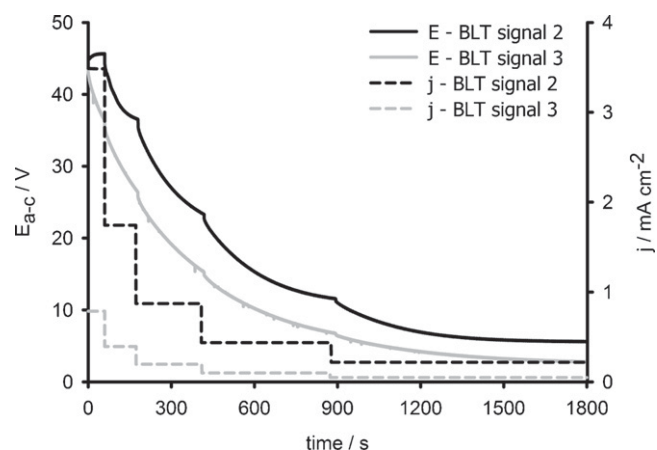




**Fig. 3.** TEM image of the bottom end of a Ni nanowire obtained by pulse electrodeposition in a Watts bath (1800 pulses) on a self-ordered PAA modified by BLT signal 1.

The formation of the branched structure is directly related to the fact that the pore density in stationary conditions is inversely proportional to the square of the anodizing potential [12,15,21]. As can be seen in Fig. 4, during each galvanostatic step, the measured voltage (mainly associated to the resistance of the barrier layer) slowly falls with time due to the thinning of the barrier layer by the electric-field-assisted localized dissolution [21,22]. When the thickness of the barrier layer reaches stationary conditions, the voltage stabilizes and under these conditions the formation and dissolution of the barrier layer take place at the same rate: there is no thinning of the barrier layer and only the porous layer grows.

At each galvanostatic step, as the voltage decreases, proportionality with the pore density is lost. To reach the new ratio, the pore



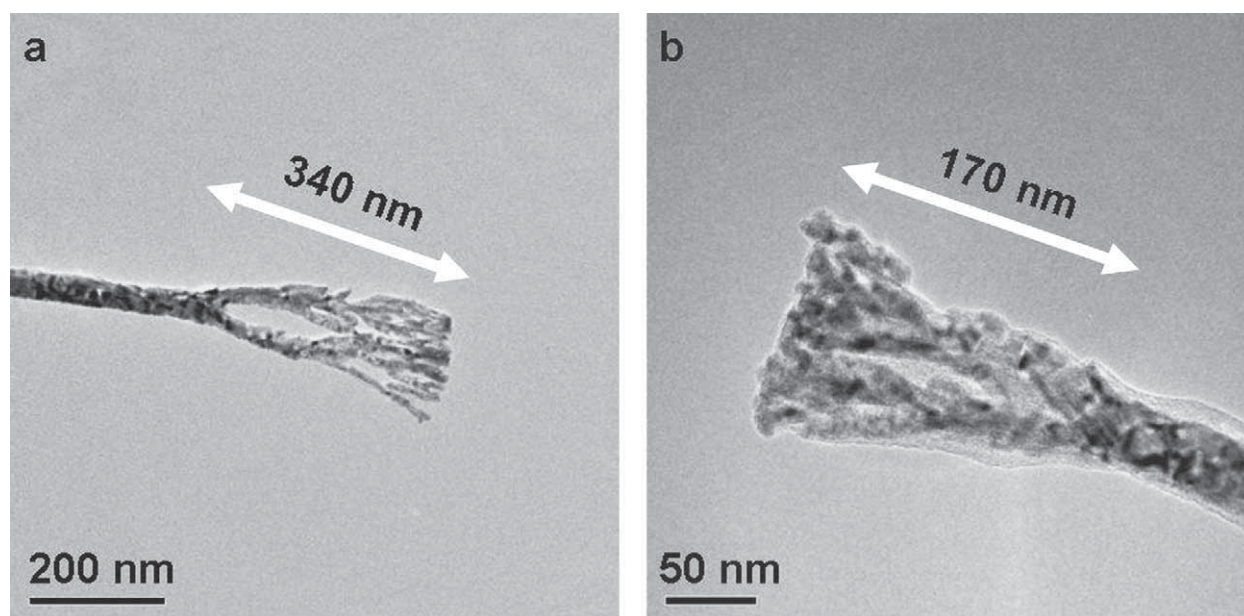
**Fig. 4.** Applied current density vs. time dependence and registered voltage vs. time experimental curves obtained for BLT signals 2 and 3 (10 °C, oxalic acid 0.30 M).

density must increase: the pores divide into two or even three smaller pores. As a consequence, branching happens many times during the thinning process related with the steps. In our experimental conditions up to four pore divisions are observed with a five-step setup. In the last galvanostatic step, to homogenize the pore structure, stationary conditions must be reached and maintained for a long time. In some cases a low-voltage potentiostatic step can be added to improve the final structure of the anodic layer.

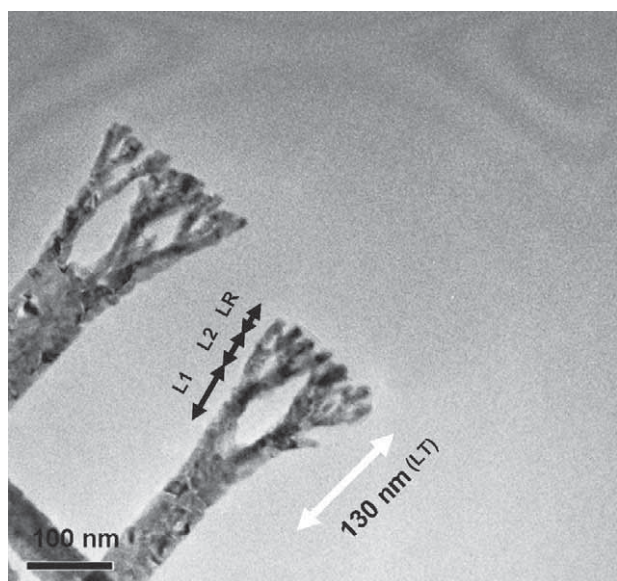
### 3.2. Optimizing BLT

The BLT signal has to be selected taking into account the foregoing considerations. We therefore analyzed the effect of the current density, temperature and step time on the structure of the anodic layer.

Current densities of 3.5 and 1.5 mA cm<sup>-2</sup> (signals 2 and 3) were selected, as they correspond to half the current density registered during the previous potentiostatic anodizing at 20 and 10 °C, respectively. Lower voltages are reached during the last step by decreasing the applied current densities (Fig. 4). This leads to some



**Fig. 5.** TEM images of the bottom end of Ni nanowires obtained by pulse electrodeposition in a Watts bath (1800 pulses) on a self-ordered PAA modified by: (a) BLT signal 2; (b) BLT signal 3.



**Fig. 6.** TEM image of the bottom end of Ni nanowires obtained by pulse electrodeposition in a Watts bath (1800 pulses) on a self-ordered PAA modified by BLT signal 4.

differences in the pulsed electrodeposition due to the relationship between this voltage and the thickness of the barrier layer. In addition, due to the smaller amount of charge transferred in the process, shorter branches are obtained by decreasing the current applied (Fig. 5).

The bath temperature is varied for signals 1 and 2 (Figs. 3 and 5a) and also for signal 3 and 4 (Figs. 5b and 6). Here, with a constant BLT charge, little effect is observed on the length of the branched structures. As can be seen in Fig. 7, the voltage increases when the bath temperature is lowered. This could be related to the reduced ionic conductivity of the barrier layer and the lower chemical etching effect of the acidic electrolyte. As a consequence, the barrier layer is thicker at lower temperatures. Despite this, electrodeposition is possible with this electrochemical system, as long as a threshold voltage of 10 V is not reached, which is the case.

When shorter steps were applied (signal 5) during BLT, deposition of Ni was not then possible in our experimental conditions: the applied voltage needed to achieve electrodeposition was too high and the pulses became saturated. Under these conditions, hydrogen evolution occurred and no Ni deposit was detected (as demonstrated by the absence of a Ni signal in the XRF spectrum): the BLT process was not sufficient. Fig. 8 shows sections of modi-

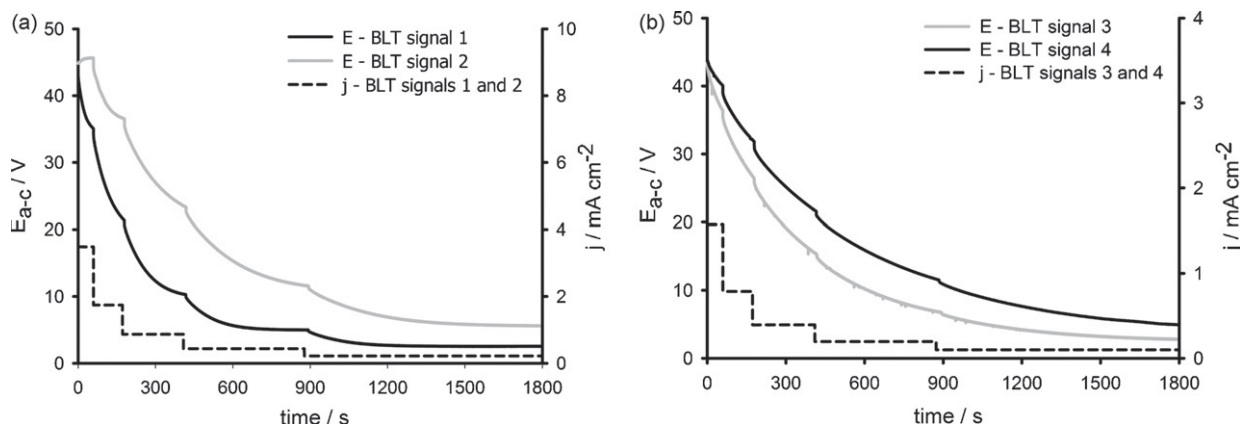
fied (b–d) and non-modified (a) PAA. Electrodeposition is possible after the BLT processes if a non-structured zone appears at the bottom of the PAA (vertical black lines in Fig. 8b and c indicate the thickness of this zone). In contrast to the signals with longer steps, when shorter steps are applied (Fig. 8d) the non-structured zone can hardly be defined. The degree of thinning of the barrier layer is directly related to the level of voltage registered in the last step. Shorter steps result in less destructuring, and a smaller decrease in the electrical resistance is produced. We note that the evolution of the voltage with time is slightly dependent on the step length (Fig. 9), which suggests that the rate of BLT is related to the initial applied current density.

Taking into account the previous results, optimum galvanostatic BLT occurs when each step is twice as long as the previous one, and the applied current density is half that of the previous step. Using this procedure a stationary voltage plateau is only reached during the last step. In these conditions the barrier layer thins during all the intermediate steps and homogeneous thinning is achieved in all the pores at the end of the process. However, a more effective thinning process is achieved using an initial current density of half the current density registered during anodizing at the temperature of BLT. So, anodizing and BLT can be carried out at different temperatures, but the initially applied current density should then be half the anodizing current obtained at the temperature of the BLT process. In general, lower temperatures are preferred, to minimize the chemical etching of the oxide layer.

### 3.3. Analysis of the branched structure

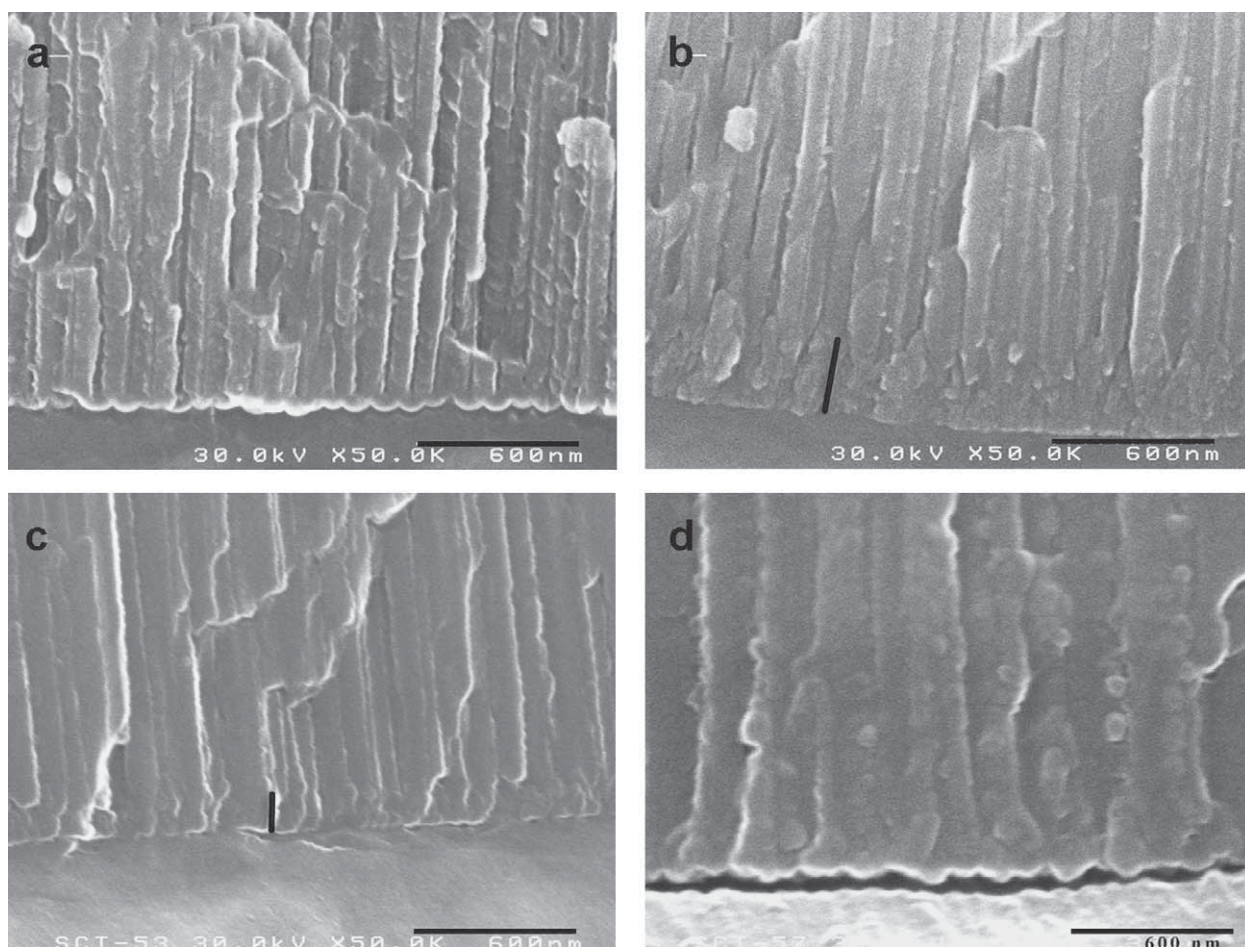
A relationship between the branched structure and the shape of the BLT process has been found by analyzing the evolution of the density of the pores produced in the PAA during the thinning process. Using the relationship between the applied anodizing voltage and the cell diameter and pore density of the PAA obtained [19,21], the voltage which corresponds to a pore density twice the previous value can be estimated in the different experiments, starting from the value reached under the experimental anodizing conditions: 45 V, 20 °C and 60 min. For instance, the five arrows in Fig. 9 (BLT signal 4) indicate the anodizing voltages at which the pore density of the PAA should be double the previous value (decreasing voltage). If we assume that in our experimental conditions the number of pores doubles each time (as observed in many TEM images: two branches appear after splitting) four branches are expected in this BLT process, as shown in Fig. 6.

It seems that this result can be generalized. Table 1 summarizes the length of these branches for the different BLT processes:  $L_1$  is



**Fig. 7.** Temperature dependence: applied current density vs. time dependence and voltage vs. time experimental curves obtained for BLT signals a) 1–2 ( $3.5 \text{ mA cm}^{-2}$ ); b) 3–4 ( $1.5 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

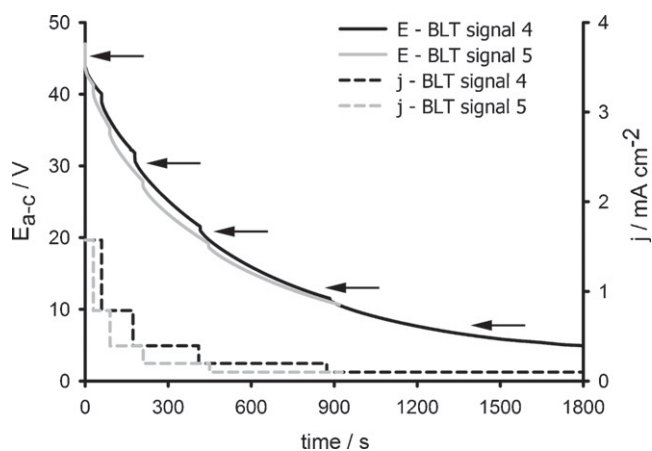




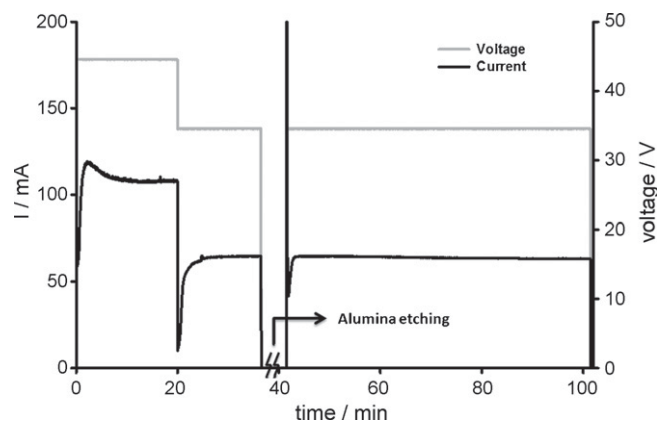
**Fig. 8.** SEM sections of (a) a non-modified PAA; (b) a PAA modified by BLT signal 1 (high current density); (c) a PAA modified by BLT signal 4 (lower current density); and (d) a PAA modified by BLT signal 5 (lower current density and shorter step length). The black line shows the thickness of the non-structured zone of the PAA.

the length of the first branch,  $L_2$  the length of the second branch,  $L_R$  the length of the rest of the branches and  $L_T$  the total length of the structure (standard deviations are indicated in brackets). Although the length of the branched structure is directly related to the total charge of the BLT signal ( $Q = 3.88$  C for signal 2 and  $Q = 1.66$  C for signal 3) it is not easy to correlate the length of the branches and the

specific charge transferred in each step. The non-uniform change in the geometry (the diameter of the wire) and the efficiency of the anodization process during the different BLT steps (variation of the applied current density) make such a correlation impossible. Nevertheless, analysis of the data included in Table 1 allows us to consider a ratio  $2/1/2$  ( $L_1/L_2/L_R$ ) for the BLT process starting at  $3.5 \text{ mA cm}^{-2}$  (BLT 1 and 2) and a ratio with a lower  $L_R$  for processes starting at  $1.5 \text{ mA cm}^{-2}$  due to the smaller low-voltage fourth branch obtained



**Fig. 9.** Step time effect. Applied current density vs. time dependence and voltage vs. time experimental curves obtained for BLT signals 4 and 5. The arrows show the anodizing voltages where the pore density of the PAA should be double the previous density (decreasing voltage).



**Fig. 10.** Applied voltage vs. time dependence and current vs. time experimental curves obtained in the modified two-step potentiostatic anodizing (Experiment 7, Table 2) in oxalic acid 0.30 M at  $20^\circ\text{C}$ .

from BLT signals 3 and 4 (Fig. 6). Taking into account that a constant charge is applied in the first four steps in every BLT process, and the  $L_1$  and  $L_2$  measured values, it seems that the formation of a new branch (the splitting point) is related to the perturbation induced by the sudden current decrease after the second and third steps. So, after the first splitting due to the initial current step, in all cases two steps are needed to reach the new “splitting conditions”:  $L_1$  double than  $L_2$ . More data are needed to confirm these assumptions.

### 3.4. Decrease of pore diameter

The aim of these experiments was to use the stepped approach to obtain PAA with smaller pore diameters, working with the same bath and temperature. It is well known that a higher amount of the new smallest pores grow following the same direction that the initial ones [21,22], if during the anodization process the applied voltage is suddenly reduced. Moreover, previous studies on two-

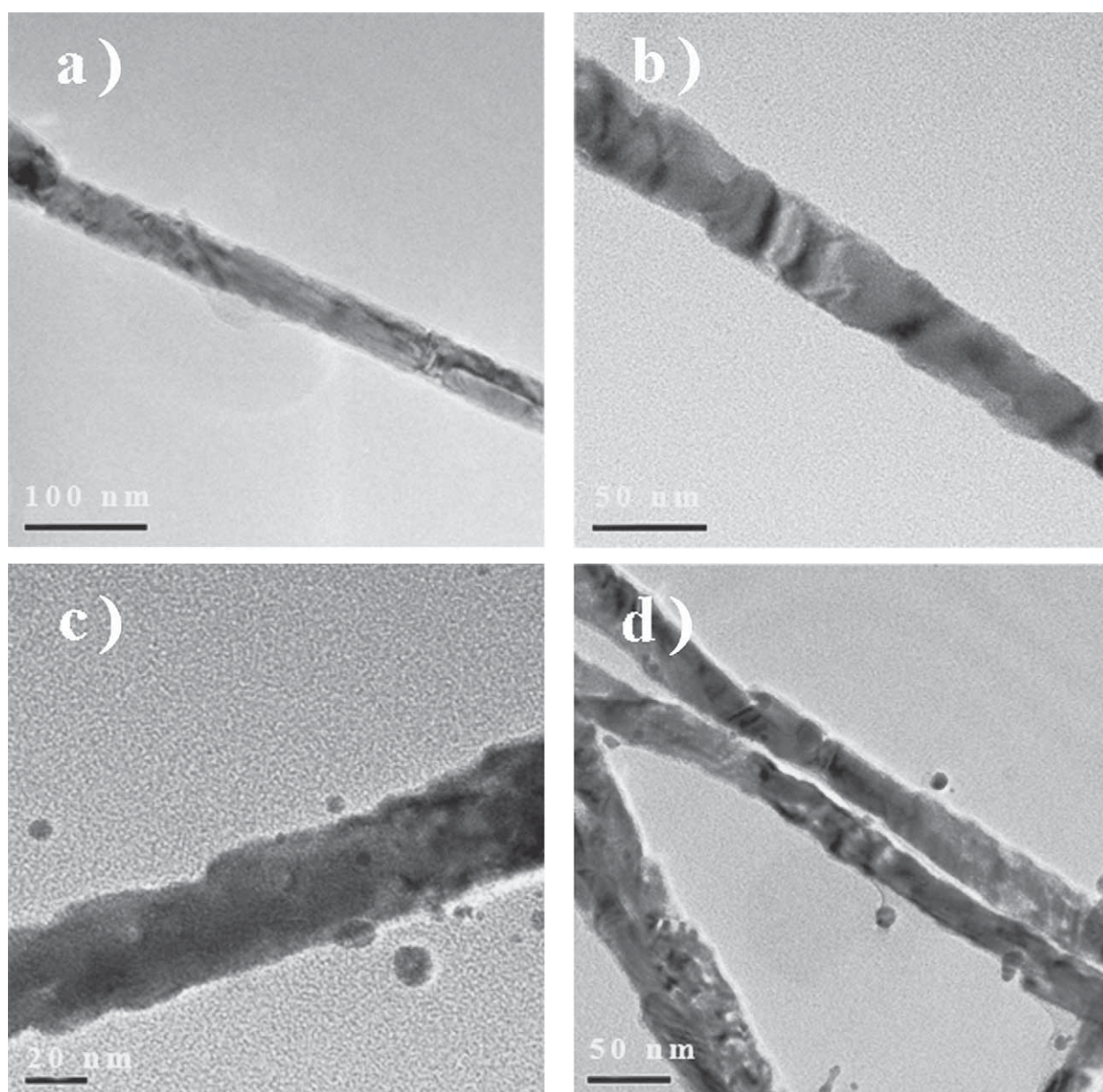
**Table 2**

Voltage applied during modified asymmetric potentiostatic two-step anodizing processes in oxalic acid bath and the average diameters of the Ni nanowires obtained

Experiment	First step			Second step	$d_{av}$ (nm)
4	45 V	–	–	45 V	$49 \pm 7$
6	45 V	–	–	35 V	$29 \pm 5$
7	45 V	35 V	–	35 V	$30 \pm 4$
8	45 V	35 V	25 V	25 V	$23 \pm 2$

step anodizing indicated that pore branching also happens in asymmetric experiments, when the voltage applied in the first step is higher than the voltage applied in the second one [19]. In this work we demonstrate that it is possible to improve these results in order to reduce the pore's size, when a modified asymmetric two-step anodization process is used (Fig. 10).

Table 2 shows the nanowire averaged diameters measured in each experiment after releasing them from the PAA (Fig. 11). A pro-



**Fig. 11.** TEM images of Ni nanowires obtained by pulse electrodeposition in a Watts bath (1800 pulses) after experiments: (a) 4; (b) 6; (c) 7; (d) 8 (Table 2).



gressive reduction of the diameter according to the second-step anodizing voltage is observed. If the BLT signal is recalculated as a function of the current density registered during the second anodizing step, the diameter of the nanowires can be half reduced by this method.

Finally, our results show that using our experimental approach (Fig. 10), the loss of the ordering degree of the PAA is smaller than described by Masuda and co-workers analyzing the behaviour of the self-ordered regime conditions on imprinted samples [23].

#### 4. Conclusions

This study shows that *in situ* electrodeposition of nanowires through porous anodic alumina layers can be used to characterize the effect on the anodic oxide layer of the electrochemical process applied to decrease the electrical resistance of the barrier layer (BLT). In addition, we demonstrate that the dimensions of the changes generated in the porous layer can be controlled by accurately controlling the BLT parameters. In galvanostatic BLT, both the length of the branched structure and the number of new branches are related to the total charge and the number of steps involved. We also demonstrate that after BLT, the electrodeposition of 1D metallic nanostructures through homogeneous filling of the pores can be achieved. Finally, a decrease in the nanowire diameter up to 50% can be achieved using a modified asymmetric two-step anodizing process, working with the same bath and temperature.

#### Acknowledgements

This paper was supported by contract MAT-2006-12913-C02-01 from the MEC and FEDER. The authors wish to thank the Serveis

Científicotècnics (Universitat de Barcelona) for the use of their equipment. J.M. Montero Moreno also thanks the Departament d'Innovació, Universitats i Empresa of the Generalitat de Catalunya and the European Social Fund for financial support.

#### References

- [1] J.C. Hulteen, C.R. Martin, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1075.
- [2] A. Huczko, *Appl. Phys. A* 70 (2000) 365.
- [3] S. Inoue, S.-Z. Chu, K. Wada, D. Li, H. Haneda, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 4 (2003) 269.
- [4] M. Hernández-Vélez, *Thin Solid Films* 495 (2006) 51.
- [5] H. Masuda, K. Fukuda, *Science* 268 (1995) 1466.
- [6] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, *Nat. Mater.* 5 (2006) 741.
- [7] S. Ono, M. Saito, M. Ishigaro, H. Asoh, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B473.
- [8] H. Asoh, S. Ono, J. Hirose, M. Nakao, H. Masuda, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3171.
- [9] T.T. Xu, R.D. Piner, R.S. Ruoff, *Langmuir* 19 (2003) 1443.
- [10] J.H. Yuan, F.Y. He, D.C. Sun, X.H. Xia, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1841.
- [11] B. Yoo, Y. Rheem, W.P. Beyermann, N.V. Myung, *Nanotechnology* 17 (2006) 2512.
- [12] K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li, U. Gösele, *Adv. Mater.* 12 (2000) 582.
- [13] G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister, U. Gösele, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 3243.
- [14] A. Jagminas, A. Jagminiene, E. Matulionis, *Chemija* 147 (2003) 194.
- [15] J. Choi, G. Sauer, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, *Chem. Mater.* 15 (2003) 776.
- [16] N.J. Gerein, J.A. Haber, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17372.
- [17] A. Saedi, M. Ghorbani, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 417.
- [18] R.C. Furneaux, W.R. Rigby, A.P. Davidson, *Nature* 337 (1989) 147.
- [19] J.M. Montero-Moreno, M. Sarret, C. Müller, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C169.
- [20] J.M. Montero-Moreno, M. Sarret, C. Müller, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 6352.
- [21] P.G. Sheasby, R. Pinner, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys*, 6th edition, ASM International and Finishing Publications LTD, 2001.
- [22] G.E. Thompson, G.C. Wood, in: J.C. Scully (Ed.), *Corrosion: Aqueous Processes and Passive Films*, Academic Press, 1983.
- [23] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, H. Masuda, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) B152.

## **Capítol 5**

**Nous conceptes en la fabricació de membranes OAA: Modulació del diàmetre de porus. Aplicació en la síntesi de nanotubs magnètics**

---

## Nous conceptes en la fabricació de membranes OAA: Modulació del diàmetre de porus. Aplicació en la síntesi de nanotubs magnètics

---

### 5.1. Consideracions prèvies

El grau de porositat de l'alúmina anòdica dona una mesura de la fracció de buit que representen els porus en l'estructura, la qual es determina segons l'expressió [5.a].

$$[5.a] \quad \alpha = \frac{V_p}{V_t} = \frac{\pi}{2 \cdot \sqrt{3}} \cdot \left( \frac{d_p}{d_{int}} \right)^2$$

On  $V_p$  és el volum total dels porus,  $V_t$  el volum total de l'estructura,  $d_p$  el diàmetre de porus,  $d_{int}$  la distància entre porus i  $\alpha$  la porositat en tant per u.

Com ja hem indicat en apartats anteriors, una de les característiques del procés d'anoditzat és que la porositat de l'alúmina anòdica es pot adequar en funció de les condicions experimentals utilitzades. Bàsicament el control d'aquest paràmetre depèn del tipus de bany utilitzat i del voltatge aplicat.

En un treball previ presentat per *W. Lee et al.* [138] es demostrava la possibilitat de modular el diàmetre dels porus mitjançant canvis de porositat. Aquestes modulacions s'aconseguien introduint canvis en el procés d'anoditzat, fent que la porositat oscil·lés en consonància. Si les condicions s'escollien de manera que es conservés la distància entre cel·les en realitzar les modificacions, els canvis es produïen sense alterar l'estructura. En aquest treball combinaven dos tipus de processos d'anoditzat, denominats anoditzat suau i anoditzat dur, cadascun generant porositat diferent. L'anoditzat suau és el que s'ha tractat fins ara en aquesta tesi. L'anoditzat dur és un règim de creixement especial, en el qual la capa d'alúmina es crea a voltatges superiors als aplicats normalment per al bany utilitzat. En aquestes condicions cal establir el procés per evitar l'aparició de fenòmens catastròfics locals, el que s'aconsegueix treballant en condicions concretes i modificant l'estat superficial de



l'alumini inicial [159, 191, 203, 204]. En el treball també es mostra que és factible assolir règims de creixement auto-ordenats en aquestes condicions.

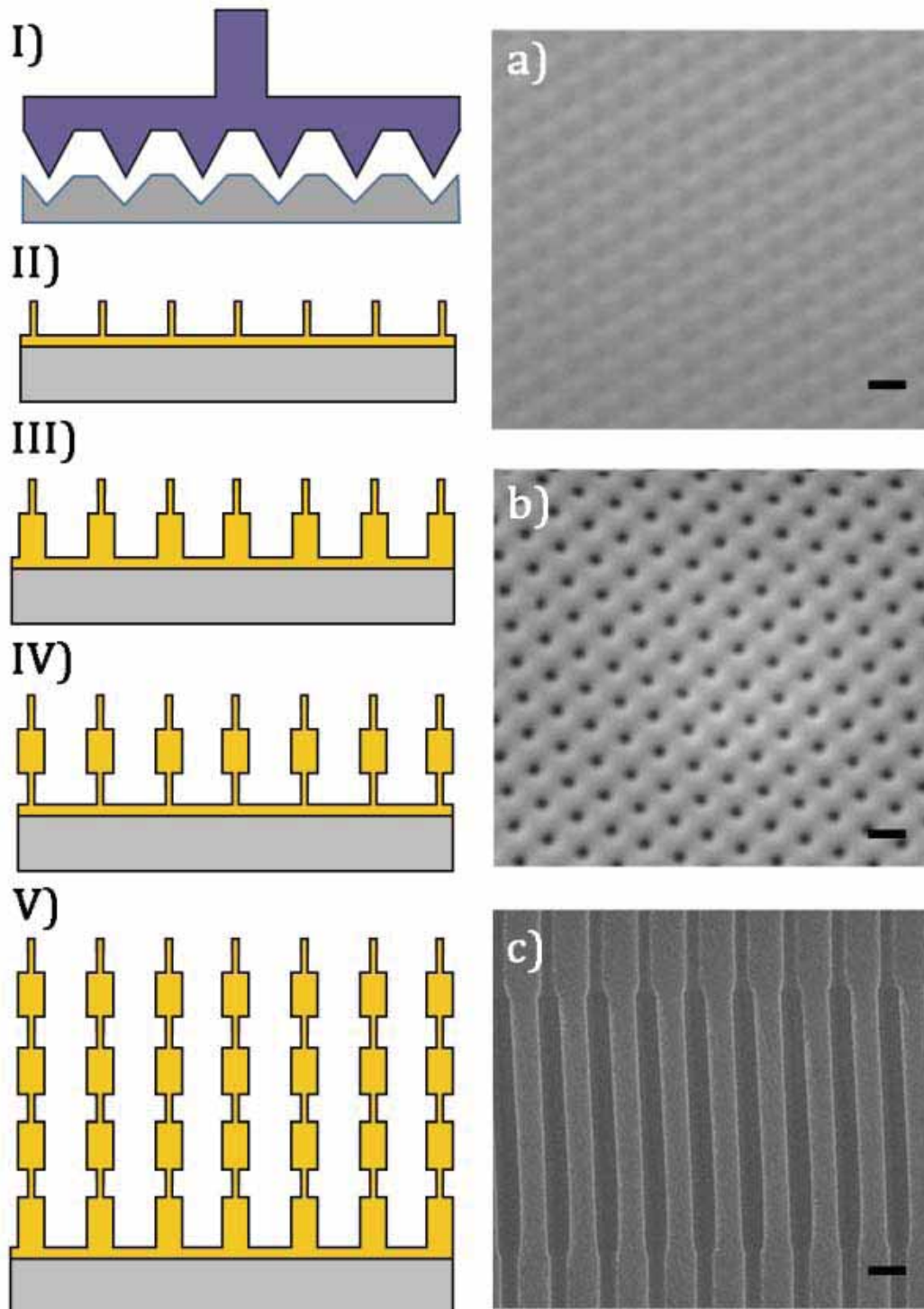


Figura 5.1. Procés de preparació de membranes d'alúmina porosa amb diàmetre modulats: I) nanoimpresió; II) primer anoditzat suau; III) segon anoditzat dur; IV)-V) cicles anoditzat suau - dur. Imatges de SEM: a) superfície d'alumini nanoimpresa; b) superfície d'alumini nanoimpresa i anoditzada; c) detall d'una secció de la membrana mostrant la modulació dels porus. Valor de l'escala 235 nm.

### **5.2. Estudi dels processos d'anoditzat dur i suau**

En el present capítol es descriu l'optimització realitzada en aquest procés per a l'obtenció de membranes d'alúmina porosa perfectament ordenades en empaquetament hexagonal (presència d'un únic monodomini) amb una distància entre cel·les de 235 nm i porus de diàmetre modulats (modulacions entre 70 i 150 nm). L'objectiu és la producció de nanotubs magnètics d'òxid de ferro amb diferent nombre de transicions, per a la posterior caracterització de la influència d'aquest tipus de variacions nanomètriques controlades en les seves propietats magnètiques. Els resultats es recullen en la publicació presentada al final d'aquest capítol.

La figura 5.1 presenta un esquema del procés utilitzat en la fabricació d'aquestes membranes. En primer lloc es marca l'alumini amb una plantilla de piràmides de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  distribuïdes segons un empaquetament hexagonal i separades 235 nm. A continuació es duu a terme un primer anoditzat suau curt per generar una capa d'òxid que ajuda a estabilitzar l'anoditzat dur següent. Es poden realitzar diversos cicles d'anoditzat suau - dur per produir el nombre de modulacions desitjat (s'ha arribat a experimentar fins a 4 cicles sense problemes).

S'ha utilitzat un bany d'àcid fosfòric per a l'anoditzat suau i un bany d'àcid oxàlic per a l'anoditzat dur. L'elecció d'aquests banys està supeditada a la distància de separació dels porus fixada per la nanoimpressió ( $d_{\text{int}} = 235$  nm). L'anoditzat auto-ordenat en àcid oxàlic es realitza a 40 V i genera porus amb una distància de separació de 100 nm, però en condicions d'anoditzat dur es poden assolir valors més grans. L'anoditzat suau auto-ordenat en àcid fosfòric es realitza a 195 V, amb distàncies entre porus típiques de 500 nm. En aquest treball es combinen ambdós processos i es reajusten els valors de voltatge per tal d'obtenir la mateixa distància entre porus. D'aquesta manera s'afavoreix la transició entre els dos anoditzats i es minimitza la desestructuració. La figura 5.2 mostra una clara dependència lineal entre el voltatge aplicat durant l'anoditzat i la distància entre porus per a diferents banys d'ús comú, amb un pendent mesurat de  $2.5 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$ . Els punts blaus assenyalen les condicions més típiques de creixement auto-ordenat per als banys d'anoditzat suau més comuns. Els punts grocs mostren els resultats que s'han obtingut en l'anoditzat dur emprat en aquest treball (bany d'àcid oxàlic i superfície estabilitzada per una prima capa d'òxid generada per anoditzat suau en fosfòric). S'observa que l'anoditzat dur es comporta d'igual manera que l'anoditzat suau (mateixa dependència lineal) i que s'ha de treballar a 93 V per a aconseguir els 235 nm de separació entre porus.

En el cas de l'anoditzat en fosfòric utilitzat, s'ha de recórrer a condicions de treball molt allunyades de les normals per tal d'assolir el valor de separació desitjat (procés auto-ordenat típicament a 195 V – 500 nm) i s'ha observat que la relació lineal ja no es compleix. El voltatge òptim en aquest cas, segons el criteri de conservació de l'ordenació a través de la membrana, és 72 V, enlloc dels 93 V que correspondrien de mantenir-se la mateixa relació ( $2.5 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$ ). De la mateixa manera, s'ha optimitzat la

temperatura i concentració dels banys segons aquest mateix criteri i s'ha trobat que el factor que més determina el grau de conservació de l'ordenació és la temperatura del bany d'àcid oxàlic durant el procés d'anoditzat dur. S'ha observat que a menor temperatura es reté una major fracció de nanoimpressió. Les limitacions pròpies de la dissolució (congelació del dissolvent i precipitació de l'àcid oxàlic) no permeten anar més enllà de 0.5 °C. A aquesta temperatura, el percentatge d'ordenació de la superfície *on-bottom* no és satisfactòriament elevat, com es pot observar a la figura 5.3a, però la tendència a un millor resultat al disminuir la temperatura ha fet pensar en la reducció de la temperatura de congelació del bany com una possible solució. Treballs previs [203] ja mostren que treballar a temperatures inferiors als 0 °C ajuden a estabilitzar el creixement de la capa anòdica quan s'apliquen alts camps elèctrics en el cas de l'anoditzat en fosfòric. Per evitar la congelació s'utilitza una barreja aigua - etanol, de menor punt de congelació. Aquesta idea s'ha aplicat a l'anoditzat dur en àcid oxàlic i també ha funcionat de la mateixa manera (figura 5.3b).

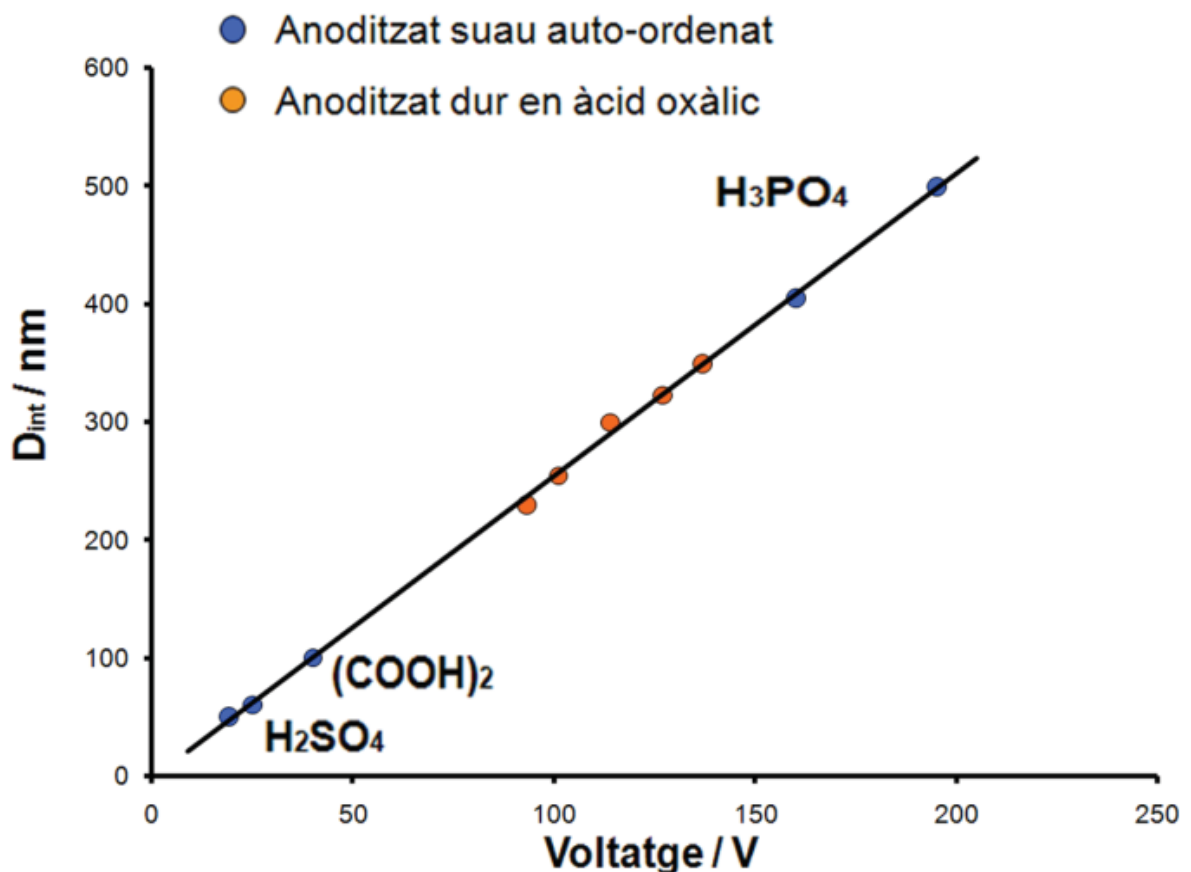


Figura 5.2. Relació entre el voltatge aplicat durant l'anoditzat i la distància entre porus. El pendent de la recta és 2.5 nm·V<sup>-1</sup>. Les dades corresponents a l'anoditzat suau s'han extret del treball publicat per W. Lee et al., Nature Materials 5(2006) 741.

En aquestes condicions es possible obtenir membranes altament ordenades amb un desenvolupament perfecte del porus a través de tota la capa, tal i com es mostra en les imatges de SEM de la figura 5.4 d'una membrana d'alúmina vista des de diferents perspectives (des de la cara externa, interna i en secció).

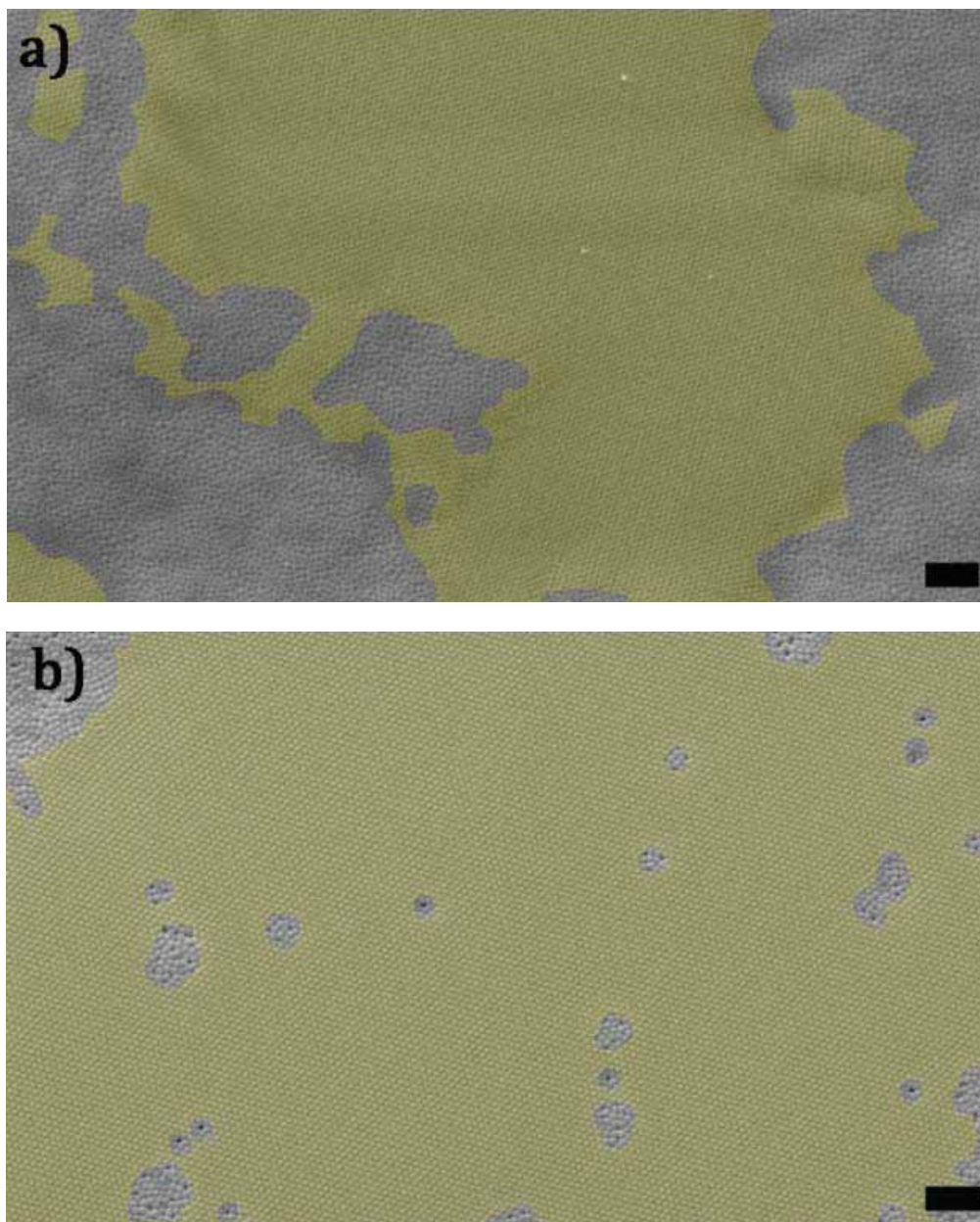


Figura 5.3. Imatge de SEM de la morfologia de la capa barrera on s'aprecia l'extensió del monodomini ordenat (ressaltat en color) després de 60 minuts d'anoditzat dur en àcid oxàlic 0.15 M a 93 V i a) +0.5 °C en aigua; b) -5 °C en aigua:etanol 4:1. Escala: 2 µm.



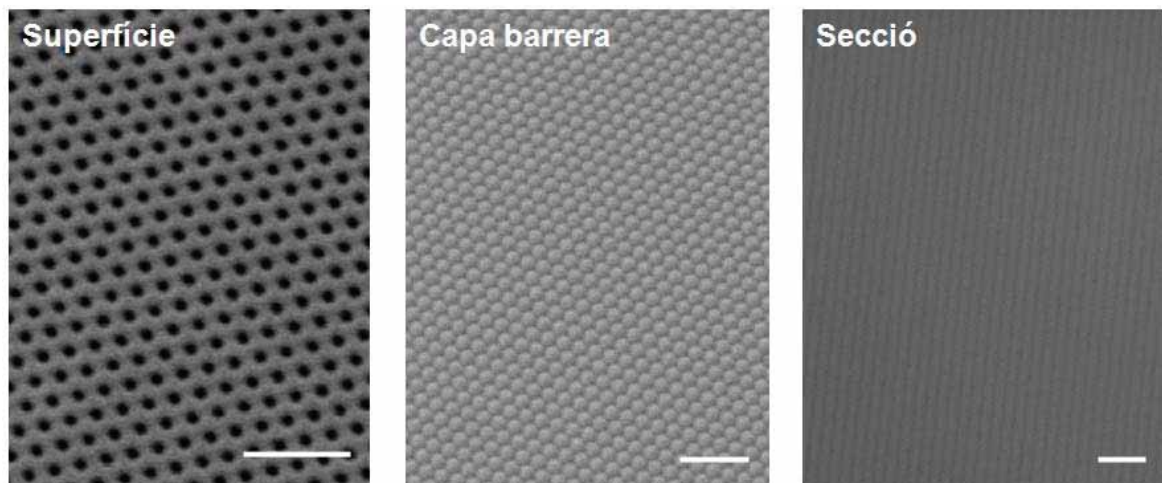


Figura 5.4. Imatges de SEM d'una membrana d'alúmina anòdica vista des de diferents perspectives. Condicions d'obtenció: 1r. Anoditzat suau (25 minuts, 0.5  $\mu\text{m}$ ) en àcid fosfòric 4 % a 72 V i 10  $^{\circ}\text{C}$ , 2n. Anoditzat dur (60 minuts, 20  $\mu\text{m}$ ) en àcid oxàlic 0.15 M a 93 V i -7.5  $^{\circ}\text{C}$ . Escala: 1  $\mu\text{m}$ .

### 5.3. Combinació dels processos d'anoditzat dur i suau: inducció de la modulació

Un cop optimitzats els processos d'anoditzat dur i anoditzat suau, es procedeix a la combinació d'aquests processos per induir canvis controlats del diàmetre de porus. La taula 5.1 resumeix les condicions bàsiques del procés i els principals paràmetres de l'estructura.

Anoditzat suau	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 4 %	72 V	10 $^{\circ}\text{C}$	235 nm	23 porus· $\mu\text{m}^{-2}$	110 nm	20 %
Anoditzat dur	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.15 M	93 V	-5 $^{\circ}\text{C}$	235 nm	23 porus· $\mu\text{m}^{-2}$	60 nm	6 %

Taula. 5.1. Condicions d'operació dels processos d'anoditzat i paràmetres de les estructures poroses corresponents.

Com es pot observar, la porositat de les estructures obtingudes és diferent, condició indispensable per a la inducció de la modulació del diàmetre. El canvi en el diàmetre de porus suposa pràcticament un 50 %.

D'altra banda, un altre aspecte a considerar en el procés de modulació és la necessitat de mantenir un control de les velocitats de creixement de les capes en ambdós modes d'anoditzat. Amb aquest objectiu, s'ha realitzat un estudi de l'evolució temporal del

gruix per als dos tipus d'anoditzat i les possibles interaccions en realitzar les diferents combinacions de processos. Les figures 5.5a i 5.5b mostren la variació del gruix de la capa en funció del temps per a l'anoditzat suau i dur, respectivament i evidencia un diferent comportament entre els dos modes de creixement.

En l'anoditzat suau, la velocitat de creixement és constant durant els primers 500 minuts ( $1.1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ). A partir de llavors, la velocitat decreix fins a 0. En aquest punt, les velocitats de formació i dissolució química de la capa porosa es troben en equilibri i s'ha assolit el gruix màxim possible. En aquestes condicions aquest valor s'estableix entre 20 i 30  $\mu\text{m}$ . En el cas de l'anoditzat dur, la velocitat inicialment no és constant, sinó que va disminuint fins a establir-se en un valor de  $10 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ . Així, inicialment és  $40 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ , al cap de 30 minuts cau a la meitat ( $20 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ), als 60 minuts val  $14 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  i finalment als 90 minuts arriba al valor d'estabilització de  $10 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ , que es manté al menys durant els 210 minuts següents. Aquest comportament és característic de l'anoditzat dur i evidencia el problema de la difusió d'espècies a la capa barrera (principalment l'anió òxid) [191]. En anoditzats suaus (camp elèctric relativament baix), les velocitats dels processos involucrats en la formació i dissolució de la capa barrera són suficientment lentes com per a que la difusió dels ions al seu través no limiti el procés global. Ràpidament s'estableix una velocitat de creixement constant, només limitada en els processos d'anoditzat llargs, quan l'efecte d'atac químic de l'òxid es torna evident. En l'anoditzat dur (camp elèctric relativament alt), els processos s'acceleren considerablement, de tal manera que la difusió de les espècies iòniques a través de la capa barrera es torna un factor limitant. Inicialment, el procés té lloc a gran velocitat guiat per l'elevat camp elèctric que s'estableix.

Per tal d'establir les influències que ambdós processos poden tenir en combinar-los sobre les velocitats de creixement, s'ha analitzat la variació en el gruix dels diferents trams generats segons el procés indicat a la taula 5.2. S'observa que en les seccions corresponents a l'anoditzat suau el gruix es manté constant, mentre que en l'anoditzat dur, el gruix es redueix a cada etapa, tot i que la diferència de gruix entre les etapes també es fa cada cop més petita. Així doncs, s'ha comprovat que la velocitat de creixement en l'anoditzat suau no varia quan es combina amb anoditzat dur, respecte la velocitat mesurada en el procés purament d'anoditzat suau ( $1.1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ), almenys després de 5 etapes. En aquest cas, el temps d'anoditzat es pot utilitzar per determinar el gruix de cadascuna de les seccions. Pel que fa al comportament de l'anoditzat dur, per tal de generar seccions amb un control més senzill i acurat del gruix, s'ha establert que existeix una relació lineal entre la càrrega elèctrica total transferida durant el procés d'anoditzat dur i el gruix de les seccions (sense tenir en compte les seccions d'anoditzat suau, que en ser constants no modifiquen el resultat final) mostrat a la figura 5.5c.

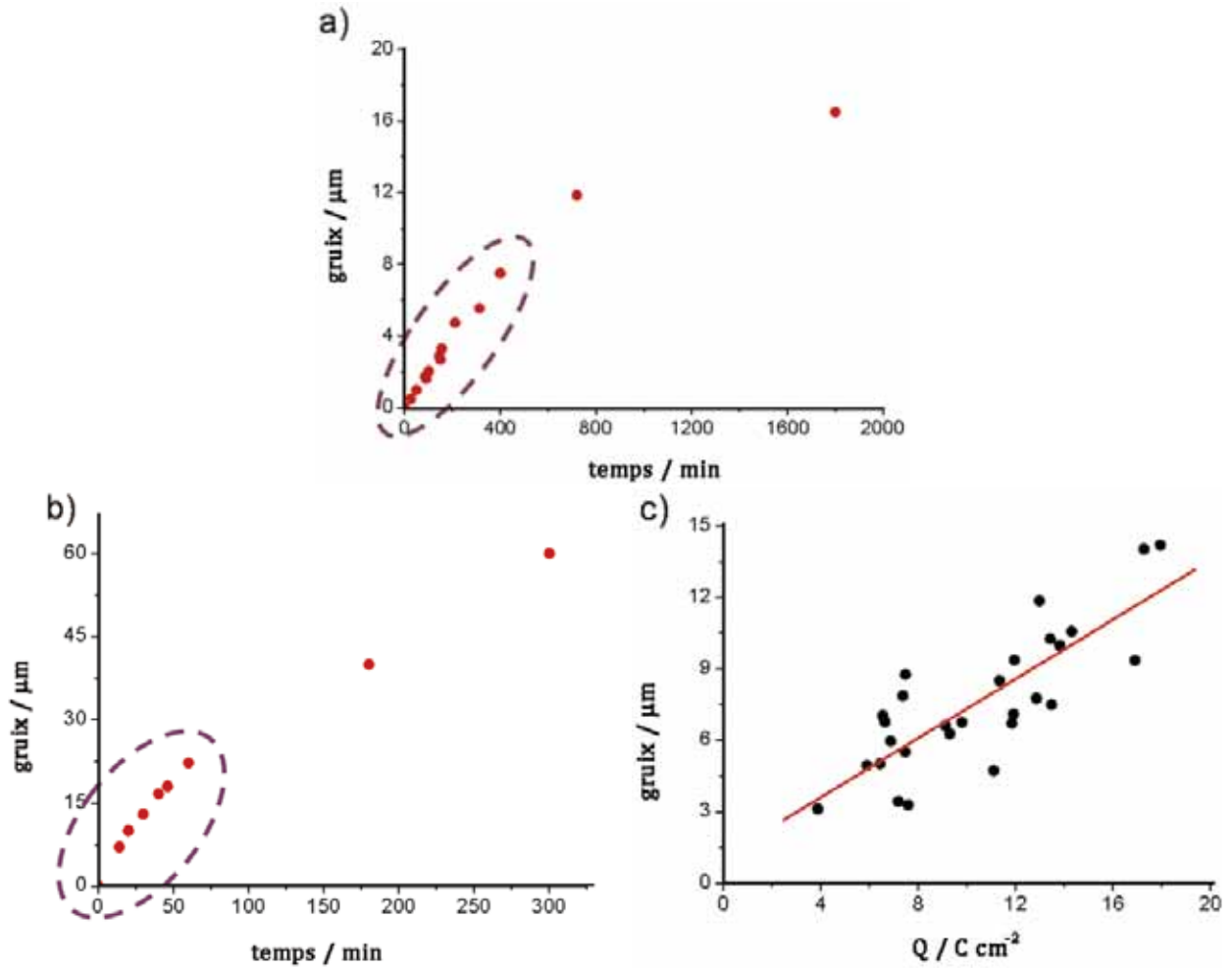


Figura 5.5. Evolució temporal del gruix en els dos modes de treball: a) anoditzat suau; b) anoditzat dur. c) relació entre la càrrega elèctrica i el gruix en l'anoditzat dur.

Etapa 1	→	Anoditzat suau	25 minuts	0.5 µm
Etapa 2	→	Anoditzat dur	20 minuts	20 µm
Etapa 3	→	Anoditzat suau	60 minuts	1.1 µm
Etapa 4	→	Anoditzat dur	20 minuts	11 µm
Etapa 5	→	Anoditzat suau	60 minuts	1.1 µm
Etapa 6	→	Anoditzat dur	20 minuts	9 µm

Taula 5.2. Procés múltiple d'anoditzat utilitzat per a la fabricació de membranes poroses de diàmetre modulats.



Utilitzant la relació  $L/Q = 0.6 \mu\text{m}/(\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$  es pot predir, en conseqüència, la càrrega elèctrica necessària que s'ha de fer passar durant el procés d'anoditzat per tal d'obtenir un gruix determinat. Aquesta és la metodologia que s'ha fet servir per produir estructures de diàmetre modulad com la que es mostra a la figura 5.6.

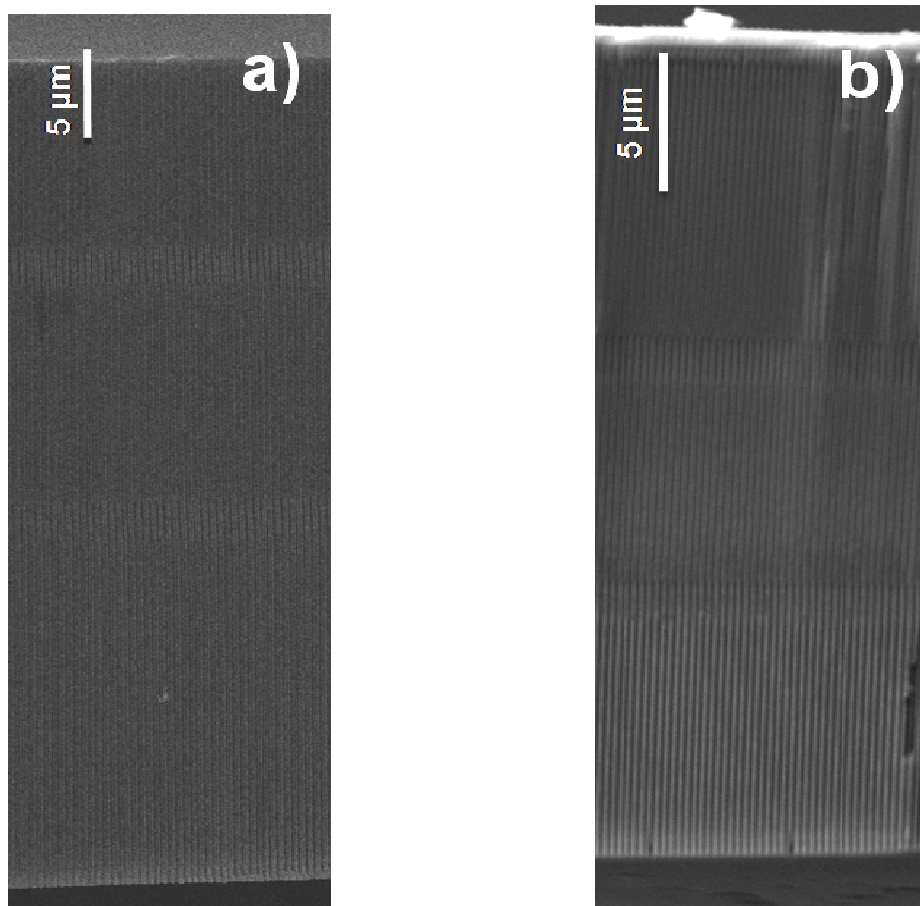


Figura 5.6. Seccions de dues membranes d'alúmina porosa amb diàmetre de porus modulad utilitzant un procés de 6 etapes a) sense control de càrrega 5.2 b) amb control de càrrega.

### ***5.4. Fabricació de les nanoestructures 1D amb diàmetre modulad***

Finalment s'ha comprovat que les nanoestructures fabricades amb aquest tipus de membranes són capaces de reproduir amb fidelitat els canvis introduïts en el diàmetre de porus. A la figura 5.7. es mostra un nanofil de níquel obtingut amb aquest tipus de membranes mitjançant electrodeposició. Es pot observar la gran precisió amb que la nanoestructura ressegueix la forma del porus. A l'article inclòs al final del capítol es presenten també tota una sèrie de nanoestructures en forma de nanotubs magnètics de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtinguts mitjançant ALD, els quals també demostren la viabilitat d'aquesta metodologia.

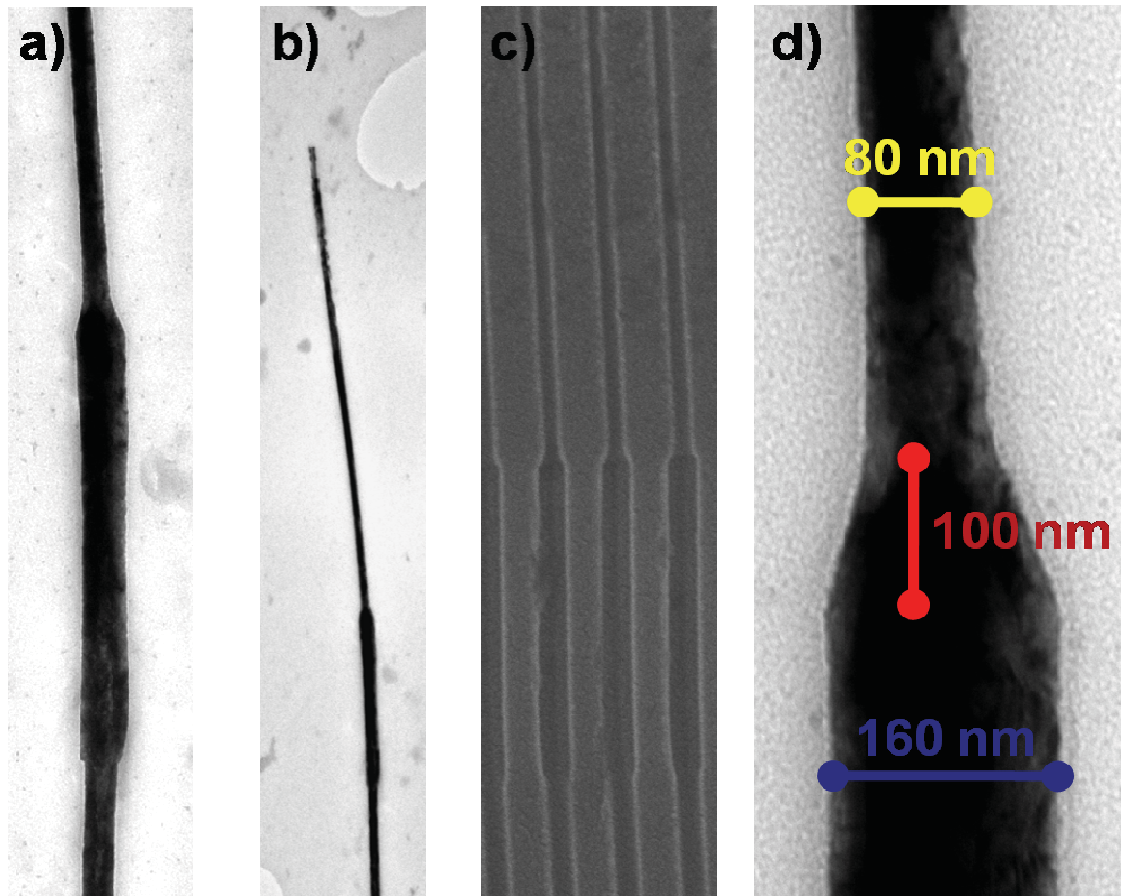


Figura 5.7. a), b) i d) Imatges de TEM d'un nanofil de níquel obtingut per electrodeposició a partir d'un bany Watts. c) secció en SEM de la membrana d'alúmina porosa modulada corresponent a la nanoestructura mostrada.

## Recull d'articles englobats en el capítol 5

---

***Pàg. 123: Controlled introduction of diameter modulations in arrayed magnetic iron oxide nanotubs***

*K. Pitzschel, J.M. Montero-Moreno, J. Escrig, O. Albrecht, K. Nielsch, J. Bachmann, enviat a Nano Letters el 3 de Març de 2009*

***Controlled introduction of diameter  
modulations in arrayed iron oxide  
nanotubes***

---



## Controlled introduction of diameter modulations in arrayed magnetic iron oxide nanotubes

K. Pitzschel<sup>†</sup>, J.M. Montero Moreno<sup>†,‡</sup>, J. Escrig<sup>†,§</sup>, O. Albrecht<sup>†</sup>, K. Nielsch<sup>†</sup>, J. Bachmann<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Institut für Angewandte Physik, University of Hamburg, Deutschland

<sup>‡</sup>Electrodep, Departament de Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, España

<sup>§</sup>Departamento de Física, Universidad de Santiago de Chile, USACH, Chile

### ABSTRACT

We utilize porous alumina membranes as templates in which mild and hard anodizations are alternated to yield modulations in the pore diameter. Conformal coating of the pore walls with atomic layer deposition allows for the preparation of ferromagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tubes that replicate the modulated silhouette of the template. Their magnetic properties strongly depend on the presence of diameter modulations, which determine the strength of the dipolar interactions between neighboring tubes.

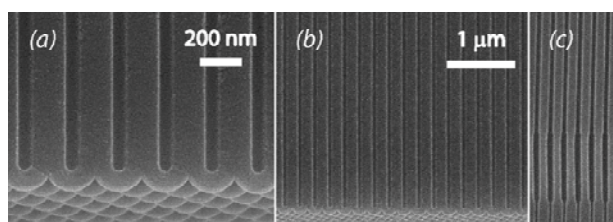
Considerable efforts have been invested in the past years into the development of methods for the preparation of pseudo-one-dimensional nanoobjects with well-defined and homogeneous diameter<sup>1,2</sup>. Indeed, confinement effects (which by nature depend on geometry) are strongly affected by structural irregularities. Conversely, introducing changes in diameter in a controlled manner into nanowires or tubes should give rise to novel physical properties as well as novel possibilities to fine-tune them<sup>3,4</sup>. In the magnetism realm, diameter modulations should provide a handle over the motion of magnetic domain walls, a phenomenon proposed as a future data storage platform<sup>5</sup>, but the basic physics of which remain to be explored in detail. To date, no general method is available for the large-scale fabrication of such structures in ordered arrays.

To this goal, we propose to utilize the synthetic procedure reported recently that combines mild and hard anodization of aluminum towards the obtention of alumina pores with changes in diameter<sup>6-8</sup>. In this letter, we demonstrate the possibility of using this porous framework as a template to create structures replicating the diameter modulations. Atomic layer deposition (ALD) is particularly suited to the conformal coating of the pore walls for the creation of tubes of oxidic materials<sup>9</sup>, given that it relies on a self-limiting chemical reaction at the surface. Thus, our preparation (all experimental details are supplied in the Supporting Information) begins with an imprint which defines a perfectly ordered periodic structure on the aluminum surface. Subsequently, the aluminum is electrochemically oxidized under high voltage (70 to 100 V) to create the elongated pores. Key to the success of this step is the match between the periodicities of the imprint stamp, on

the one hand, and of the self-ordering anodizations (hard and mild), on the other hand<sup>6,7</sup>. At last, homogeneous deposition of magnetic material into the pores is achieved by ALD. In this way, large arrays of parallel objects ( $\approx 10^8$ ) are obtained with geometric parameters (length, width and number of modulations) defined at the experimentalist's discretion.

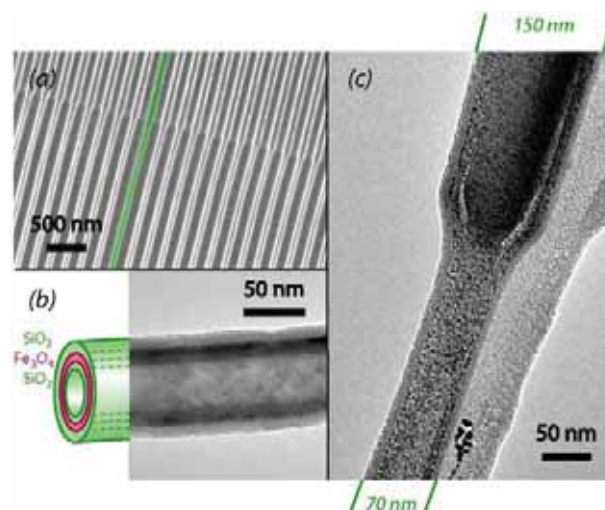
Nanoimprinting of aluminum is the first step of our procedure. This pretexturing defines the subsequent nucleation of the pores during anodization. We used an imprint stamp consisting of hexagonally arranged SiN pyramids with a period of 235 nm. An electropolished aluminum chip was stamped with it under  $\approx 9$  tons $\cdot$ mm<sup>2</sup>. For the subsequent anodization, we adapted the applied voltages  $U$  to match the period  $D_{\text{int}} = 235$  nm. The optimal voltages are  $U_{\text{mild}} = 72$  V in phosphoric acid (0.40 M) and  $U_{\text{hard}} = 93$  V in oxalic acid (0.15 M) for the mild and hard conditions, respectively. The former value deviates from the commonly accepted slope of the  $D_{\text{int}}$  vs.  $U_{\text{mild}}$  curve (2.5 nm / V). We attribute this deviation to the comparatively very low voltage used here (72 V) - far from the self-ordered range of mild phosphoric acid anodization (160 to 196 V). Conversely, hard anodization is carried out at a drastically higher voltage (93 V) than usually done for the mild anodization in oxalic acid (40 V). In this case, stabilization of the unusually high electric field is achieved by combining two approaches: 1) formation of a thin oxide layer by a preliminary mild anodization and 2) use of a water / ethanol mixture for hard anodization at -5 °C. This allows for the lithographically defined 235-nm order to be maintained throughout the anodization. Figure S1 in the Supporting Information compares the top and bottom sides of a 20- $\mu$ m thick porous alumina membrane prepared under those conditions: the pores

of 70 nm diameter and aspect ratio 300 have retained their large-scale perfectly periodic arrangement. Mild and hard anodizations yield different porosities (approximately 20% and 6%, respectively). Accordingly, they deliver distinct values of the pore diameter, namely, 150 nm and 70 nm. Therefore, several switches between the mild and hard conditions over the course of the anodization result in as many diameter modulations of the pores, as evident in Figure 1. The length  $L$  of each segment is controlled by the integrated current density  $Q$  passed through the system, with growth rates of  $L_{\text{mild}}/Q \approx 0.3 \mu\text{m} / \text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  and  $L_{\text{hard}}/Q \approx 0.6 \mu\text{m} / \text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  (for  $Q \leq 20 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).



**Figure 1.** Scanning electron micrographs of the porous anodic alumina template. The membrane is displayed in section, pores are broken in halves along their  $z$  axis. (a) End of the pores with hemispherical barrier layer. (b) The last  $4 \mu\text{m}$  of a perfectly ordered 'hard' segment: the pore diameter is absolutely constant and homogeneous. (c) A section of membrane displaying two changes in diameter, from 'hard' anodization (narrow pores) to 'mild' (thicker pores) and back to 'hard': the interfaces between the different segments are sharply defined. The scale bar is common for (b) and (c).

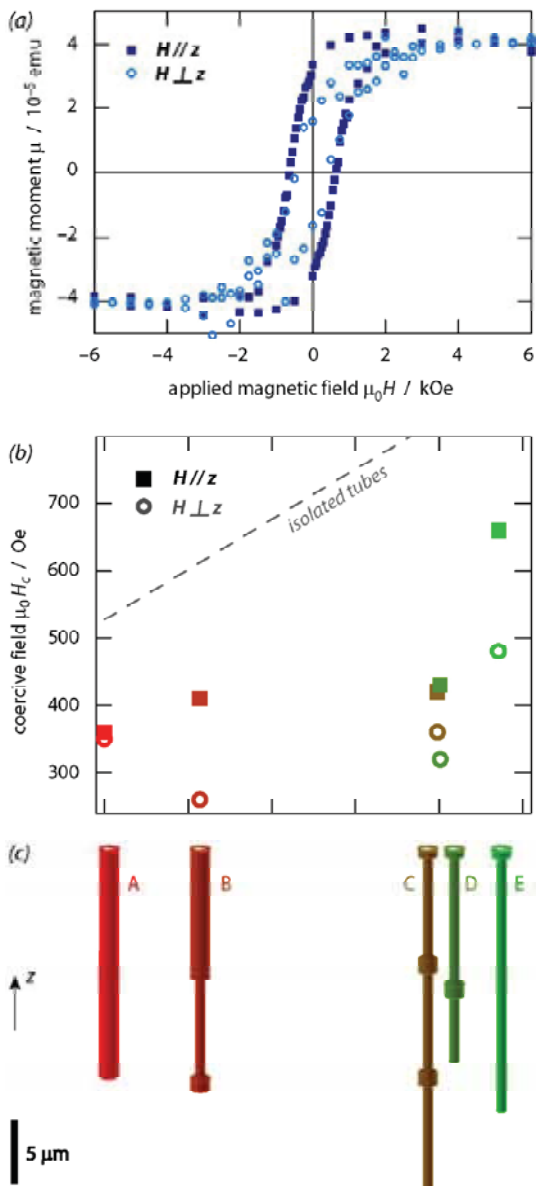
The preparation of tubes of high aspect ratio ( $> 1000$ ) from this template implies coating the pores with a homogenous thickness of the desired material without clogging their entrance. ALD (atomic layer deposition) is ideally suited to that purpose since it relies on a self-limited surface reaction between reactants provided in large excess from the gas phase. Indeed, applying our standard ALD reactions for  $\text{SiO}_2$ <sup>10</sup> and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>9</sup> to the structured template yields multilayered  $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  nanotubes embedded in the alumina membrane. Annealing the sample under  $\text{Ar} / \text{H}_2$  at  $400^\circ\text{C}$  converts  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  to the ferrimagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . The silica layers enclosing the magnetic material in the resulting concentric  $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2$  nanotubes (Figure 2(b)) serve two purposes. Firstly, they act as chemically inert sheaths allowing for the dissolution of the alumina matrix without damaging the magnetic objects. Secondly, they protect  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  from aerobic re-oxidation. Modulated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tubes are displayed in Figure 2(a) and (c). Electron microscopic investigation of the arrays shows the conformality of the deposition and the exact parallelism between the geometries of neighboring tubes. In transmission, isolated tubes display their multilayered structure, as well as clear transitions between the 70-nm wide 'hard' segments and their 150-nm wide 'mild' counterparts.



**Figure 2.** Structures of the modulated iron oxide nanotubes. (a) Scanning electron micrograph of a tube array imbedded in the alumina matrix, displayed in section; the tubes' walls appear white on the darker  $\text{Al}_2\text{O}_3$  background, one tube was colored green for clarity. (b) Transmission electron micrograph of a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tube (after hydrogen reduction) protected by two thin silica layers. (c) TEM view of an isolated  $\text{SiO}_2=\text{Fe}_3\text{O}_4=\text{SiO}_2$  tube (layer thicknesses:  $6 \text{ nm} / 10 \text{ nm} / 6 \text{ nm}$ ) near a transition between a narrow segment and a wide one. Its silhouette reflects that of the arrayed objects from (a).

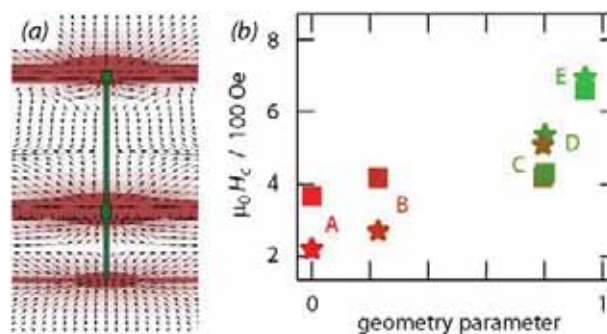
The nanotubes fabricated by this method behave ferromagnetically. As ensembles, they can be characterized in various orientations with respect to the applied field, as exemplified by the hysteresis loops of Figure 3(a). When the sample is magnetized to saturation in a magnetic field  $H = 6 \text{ kOe}$  applied along the long axis of the tubes,  $H // z$ , and the field is then turned off, 90% of the saturated magnetization is retained (remanence,  $\mu_{\text{rem}}(//) = 0.9 \mu_{\text{sat}}$ ). In a perpendicularly applied field,  $H \perp z$ , the same experiment yields a remanence  $\mu_{\text{rem}}(\perp) = 0.4 \mu_{\text{sat}}$ . The large difference between  $\mu_{\text{rem}}(//)$  and  $\mu_{\text{rem}}(\perp)$  defines  $z$  as the "easy" axis of the sample, as expected from the strong shape anisotropy. Accordingly, the effects of the diameter modulations can clearly be observed by the same method. Figure 3(b) summarizes the results of SQUID magnetic hysteresis loops recorded on five samples of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanotube arrays with different types of diameter modulations (as shown in Figure 3(c)). The coercive field is almost unaffected by the geometry of the tubes when the field is applied  $H // z$ . In the  $H \perp z$  orientation, however, a trend emerges when the coercive fields are considered as a function of the hard / mild ratio. Tubes with smaller diameter have much larger values of  $H_c(//)$  than the wider ones. This is due to the more pronounced geometric anisotropy, as well as alleviated dipolar interactions between neighboring tubes<sup>11</sup>. More interestingly, comparing the last two samples (D and E on the right of Figure 3) reveals that the introduction of a single short wide segment in the middle of a long narrow tube causes a drop in coercive field by more than 30%. This is a

token that the diameter modulations influence the magnetic reversal phenomena beyond the linear regime.



**Figure 3.** (a) Magnetic hysteresis loops of an array of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanotubes (10 nm wall thickness) in a field applied parallel or perpendicular to the long axis ( $z$  axis) of the tubes at 300 K. Both the coercive field  $H_c$  ( $x$  intercept) and the remanence  $\mu_{\text{rem}}$  ( $y$  intercept) are strongly affected by the orientation of the sample ( $H_c(//) = 480$  Oe;  $H_c(\perp) = 660$  Oe;  $H \perp z$ ;  $\mu_{\text{rem}}(//) = 0.9 \mu_{\text{sat}}$ ;  $\mu_{\text{rem}}(\perp) = 0.4 \mu_{\text{sat}}$ ). Anodization conditions of the template: mild 0.5  $\mu\text{m}$ , hard 20  $\mu\text{m}$ . (b) Comparison of the coercive fields  $H_c$  of different types of modulated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tubes (as arrays). The experimental data points show a strong effect of geometry on  $H_c$  when the field is applied parallel to the long axis (full squares), and a near independence of  $H_c$  upon geometry for the orthogonal orientation (empty circles). The gray line corresponds to coercive fields calculated for isolated objects as an interpolation between the values of thin and thick tubes. The  $x$  axis quantifies the volume fraction of magnetic material in the thin segment (from 0 to 1). Anodization parameters of the template:

(A) mild 15  $\mu\text{m}$ ; (B) mild 10  $\mu\text{m}$ , hard 8  $\mu\text{m}$ , mild 1  $\mu\text{m}$ ; (C) mild 0.5  $\mu\text{m}$ , hard 8  $\mu\text{m}$ , mild 1  $\mu\text{m}$ , hard 8  $\mu\text{m}$ , mild 1  $\mu\text{m}$ , hard 8  $\mu\text{m}$ ; (D) mild 0.5  $\mu\text{m}$ , hard  $\mu\text{m}$ , mild 1  $\mu\text{m}$ , hard 5  $\mu\text{m}$ ; (E) mild 0.5  $\mu\text{m}$ , hard 20  $\mu\text{m}$ . (c) Schematic of the five geometries considered.



**Figure 4.** Theoretical modeling of the modulated magnetic tube arrays. (a) Stray field direction (arrows) and intensity (levels of red) generated by a modulated tube magnetized in the  $+z$  direction, as exemplified for structure D. (b) Coercive fields calculated for the different types of tubes, taking into account the strength of the dipolar interactions between neighboring tubes. The theoretical values (stars) are compared with the measured ones (squares). Labels A to E refer to the geometries described in Figure 3, and the geometry parameter equals the volume fraction of thin segments.

This suspicion is corroborated by simple models of the magnetization reversal (all theoretical details can be found in the Supporting Information). Of the three conceivable mechanisms for the reversal of the magnetization from the  $+z$  direction to  $-z$  (the coherent rotation, the vortex and the transverse mode) the vortex prevails for all geometries considered here (Figure S2). In the vortex mode, the calculated coercive field is larger for the thinner ('hard') diameter than the thicker ('mild') one. Considering a linear relationship between  $H_c$  and the relative amounts of thick and thin segments yields the gray line of Figure 3(b). Although the general trend obtained in this way corresponds to the observations for samples A, B and E, the two samples with short thick segments built in the middle of the tube clearly show the limits of such a simple linear treatment. We ascribe the deviations from it to the interaction of each tube with the stray field produced by its neighbors, which reduces the coercive field. The stray field of a simple tube is most intense at its extremities — in a modulated tube, the presence of additional non-vertical surfaces strongly reinforces the stray field at the modulations. This is shown in Figure 4(a) for the example of geometry D, and for all geometries in Figure S4. Accordingly, the dipolar interaction between neighboring tubes is significantly strengthened by the introduction of diameter modulations, even very short ones (Table S1). This is the reason why geometries such as C and D, with a small volume fraction of thick tube, strongly deviate from the simple linear interpolation. When the coercive field lowering caused by the stray field is taken into account, the calculated values

correspond to the experimental measurements much better (Figure 4(b)). The difference between calculated and measured values can originate from structural imperfections of the tubes prepared here, in particular the fact that the transition between thick and thin segments is not perfectly abrupt.

In conclusion, our results demonstrate the validity of utilizing porous alumina as a template system for the creation of pseudo-one-dimensional nanoobjects with the controlled introduction of changes in diameter. Such designed structural irregularities have consequences of prime importance on the magnetic characteristics of the tubes. Ensemble measurements combined with theoretical modeling enabled us to shed light onto the special properties of diameter changes with respect to the stray field of elongated magnetic nanoobjects. In future studies, single-object measurements (magneto-optical Kerr effect, magnetic force microscopy) will be used to study the magnetic switching events in the individual segments, on the one hand, and in the absence of stray field, on the other hand. In this way, domain walls pinned at the structural irregularities could be observed.

The preparative method delineated above is not limited to magnetic objects. Similar principles can be applied to the preparation of modulated nanostructures with novel thermoelectric, electronic, or optical properties as well. The ability to tune the modulations should enable one to highlight novel aspects of confinement in those areas.

#### Acknowledgement

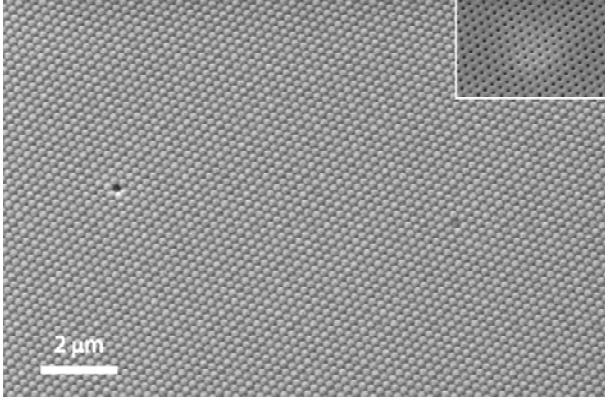
We thank D. Görlitz for insightful discussions and R. Meissner for crucial technical assistance. This work was supported by the German Research Council (DFG) in the framework of the Sonderforschungsbereich SFB668 (Magnetismus vom Einzelatom zur Nanostruktur) and by the German Ministry of Education and Research (BMBF FKZ03X5519). JMM acknowledges the Comissionat per a Universitats i Recerca from the Departament d'Innovació, Universitats i Empresa from Generalitat de Catalunya, the Fons Social Europeu for financial support and JE acknowledges the Millennium Science Nucleus Basic and Applied Magnetism (project P06-022F) and Fondecyt (project 11070010).

#### References

- (1) Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, Y. *Adv. Mater.* 2003, 15, 353–389.
- (2) Law, M.; Goldberger, J.; Yang, P. *Anu. Rev. Mater. Res.* 2004, 34, 83–122.
- (3) Yang, C.; Zhong, Z.; Lieber, C. M. *Science* 2005, 310, 1304–1307.
- (4) Hochbaum, A. I.; Chen, R.; Delgado, R. D.; Liang, W.; Garnett, E. C.; Najarian, M.; Majumdar, A.; Yang, P. *Nature* 2008, 451, 163–167.
- (5) Parkin, S. S. P.; Hayashi, M.; Thomas, L. *Science* 2008, 320, 190–194.
- (6) Lee, W.; Schwirn, K.; Steinhart, M.; Pippel, E.; Scholz, R.; Gösele, U. *Nature Nanotech.* 2008, 3, 234–239.
- (7) Lee, W.; Ji, R.; Gösele, U.; Nielsch, K. *Nature Mater.* 2006, 5, 741–747.
- (8) Lee, W.; Scholz, R.; Gösele, U. *Nano Letters* 2008, 8, 2155–2160.
- (9) Bachmann, J.; Jing, J.; Knez, M.; Barth, S.; Shen, H.; Mathur, S.; Gösele, U.; Nielsch, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 9554–9555.
- (10) Bachmann, J.; Zierold, R.; Chong, Y.; Hauert, R.; Sturm, C.; Schmidt-Grund, R.; Rheinländer, B.; Grundmann, M.; Gösele, U.; Nielsch, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 6177–6179.
- (11) Escrig, J.; Bachmann, J.; Jing, J.; Daub, M.; Altbir, D.; Nielsch, K. *Phys. Rev. B* 2008, 77, 214421.
- (12) Li, Y.; Zheng, M.; Ma, L.; Shen, W. *Nanotechnology* 2006, 17, 5101–5105.
- (13) Landeros, P.; Allende, S.; Escrig, J.; Salcedo, E.; Altbir, D.; Vogel, E. E. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90, 102501.
- (14) Stoner, E.; Wohlfarth, E. C. *Philos. Trans. Royal Soc. London A* 1948, A240, 599.
- (15) Lee, I. H.; Chang, K. J. *Phys. Rev. B* 1994, 50, 18083–18089.
- (16) O'Handley, R. C. *Modern Magnetic Materials: Principles and applications*; Wiley, 2000.
- (17) Aharoni, A. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*; Clarendon, 1996.
- (18) Escrig, J.; Allende, S.; Altbir, D.; Bahiana, M. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 93, 023101.
- (19) Escrig, J.; Allende, S.; Altbir, D.; Bahiana, M.; Torrejon, J.; Badini, G.; Vazquez, M. J. *Appl. Phys.* 2009, 105, 023907.



## Supporting Information



**Figure S1.** Scanning electron micrographs of a nanoimprinted and anodized membrane of approximately 20 nm thickness. The main panel shows the bottom side of it, to be compared with the top (imprinted) side, in the inset. The prestructuring is maintained throughout the anodization.

### Experimental methods

*Preparation.* Aluminum chips (99,999% from Goodfellow) are electropolished under +20 V in a 1 to 4 mixture of 60% HClO<sub>4</sub> and EtOH solution for 3 min. A stamp with hexagonally ordered SiN pyramids and a period of 235 nm is used to imprint the Al chips with a commercial hydraulic press under  $\approx 9$  tons·mm<sup>-2</sup>. The porous anodic alumina membrane is produced in several steps. The first anodization must be mild. Mild anodization is performed under 72 V in 0.4 M aqueous H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 10 °C. The hard segments are anodized under 93 V in 0.15 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at -5 °C in a water / ethanol mixture (H<sub>2</sub>O / EtOH 4:1)<sup>12</sup>. Atomic layer deposition of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> is performed in a Savannah 100 Reactor by Cambridge Nanotech according to the published procedures from ferrocene and ozone<sup>11</sup> and from 3-aminopropyltriethoxysilane, water and ozone<sup>10</sup>, respectively.

*Instrumental methods.* Scanning electron micrographs are taken on a Supra55 or an Evo50 by Zeiss under an acceleration voltage of 10 kV. Transmission microscopy was performed on a Jeol JEM1010 operating at 100 kV. TEM samples are prepared by dissolving the alumina matrix in 0.18 mol/L Cr(VI) for 40 h at 45 °C, diluting the resulting suspension, and letting a drop of it evaporate on a holey carbon / Cu grid. The magnetic measurements are recorded at 300 K using a SQUID (superconducting quantum interference device) magnetometer MPMS2 by Quantum Design reaching magnetic fields between 5 and -5 kOe.

### Theoretical treatment

For isolated magnetic nanotubes, the magnetization reversal, that is, the change of the magnetization from one of its energy minima ( $\vec{M} = M_0 \hat{z}$ ) to the other ( $\vec{M} = M_0 \hat{z}$ ), can occur by one of only three idealized mechanisms: The coherent rotation (C), where all the spins (local magnetic moments) rotate simultaneously; the Vortex mode (V), whereby spins in rotation remain tangent to the tube wall; and the Transverse mode (T), in which a net magnetization component in the (x, y) plane appears<sup>13</sup>. Recently, simple equations to calculate the switching field of an isolated magnetic nanotube assuming that the magnetization reversal is driven by means of one of the three previously presented modes have been proposed<sup>11</sup>. For the C rotation, the coercive field is obtained from the Stoner-Wohlfarth model<sup>14</sup>:

$$\frac{H_c^C}{M_0} = \frac{2(K(L)) - K_a}{\mu_0 M_0^2}, \quad (1)$$

where  $K_a$  is the anisotropy constant,  $K(l) = \frac{1}{4}\mu_0 M_0^2 (1 - 3N_z(l))$  and  $N_z(l)$  corresponds to the demagnetization factor along  $z$ <sup>11</sup>. For the T mode, the coercive field has been approximated by an adapted Stoner-Wohlfarth model<sup>11,14</sup>, in which the length of the coherent rotation is replaced by the width of the domain boundary,  $w_T$ <sup>13</sup>. Following this approach,

$$\frac{H_c^T}{M_0} = \frac{2(K(w_T)) - K_a}{\mu_0 M_0^2}. \quad (2)$$

finally, for the V reversal mode it has been considered the nucleation field of an infinite nanotube<sup>15</sup>. Thus, the magnetization is assumed to reverse completely at the nucleation field:

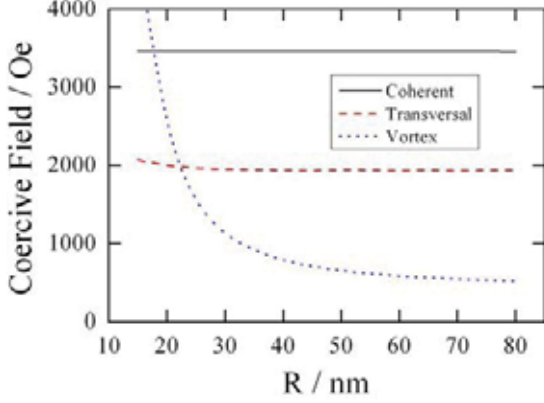
$$\frac{H_c^V}{M_0} = \frac{2(K_a)}{\mu_0 M_0^2} + \alpha(\beta) \frac{L_{ex}^2}{R^2}, \quad (3)$$

with  $L_{ex} = \sqrt{2A / \mu_0 M_0^2}$ .

Figure S2 illustrates the coercive field of an isolated tube of radius  $R$  varying from 15 to 80 nm. We have used for our Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotubes  $M_0 = 4.8 \cdot 10^5$  A / m<sup>3</sup>,  $A = 10^{-11}$  J / m and  $K = -11 \cdot 10^3$  J / m<sup>3</sup><sup>16</sup>. We can observe a crossing of the red and blue curves at  $R_c = 22$  nm approximately, corresponding to a magnetization reversal for which both T and V mechanisms are possible at the same coercive field. At other given values of  $R$ , the system will reverse its magnetization by whichever mode opens an energetically accessible route first, that is, by the mode that offers the lowest coercivity. Thus, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tubes



will reverse their magnetization by the T mode for  $R < 22$  nm, and by the V mode for  $R > 22$  nm.

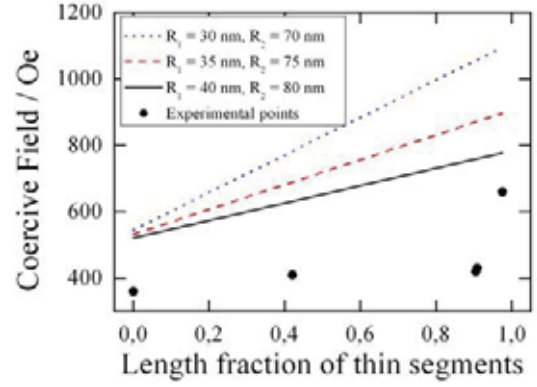


**Figure S2.** Coercive fields obtained from equations (1), (2) and (3) (for the C, T and V modes, respectively shown in black, red and blue) for tube radius varying between 15 and 80 nm, and a tube wall thickness of  $d_w = 10$  nm.

In order to simulate our nanotubes with modulated diameters, we simply consider the coercive field for two different nanotubes with a tube thickness of 10 nm, one with a radius  $R_1$  ranging between 30 and 40 nm ( $H_c = 1109$  and  $784$  Oe, respectively) and the other with a radius  $R_2$  ranging between 70 and 80 nm ( $H_c = 545$  and  $521$  Oe, respectively). Thus, we will consider the coercivity for our modulated nanotube as a weighted average between the values obtained for the thick and thin tubes. Figure S3 illustrates the coercive field of our tubes as a function of the length fraction of thin segments. Our calculations reproduce the increase of the field as a function of the length fraction of thin segments experimentally observed. However, the absolute values computed for the coercivity are higher than the experimental data.

We ascribe such difference between calculations and experimental results to the interaction of each tube with the magnetostatic field produced by the array, which reduces the coercive field. In order to treat this aspect, we consider the modulated tubes as composed of different segments of tubes. Thus, we can calculate the magnetostatic interaction between two modulated tubes as the sum of the interactions between their segments. The magnetostatic interaction between two different segments of tubes can be calculated from<sup>17</sup>

$$E_{\text{int}} = -\mu_0 \int \vec{M}_j(\vec{r}) \cdot \vec{H}_i(\vec{r}) dv, \quad (4)$$



**Figure S3.** Coercive fields of a modulated tube as a function of the length fraction of thin segments. Black dots correspond to those measured experimentally. Blue, red and black lines correspond to those calculated for different thinner and thicker tubes. Thickness of tube wall,  $d_w = 10$  nm.

where  $\vec{M}_j(\vec{r})$  is the magnetization of the segment  $j$  and  $\vec{H}_i(\vec{r})$  is the magnetostatic potential of the segment  $i$ . The expression for the magnetostatic field has been previously reported<sup>18,19</sup>, and is given by

$$\vec{H}_{i(r,z)} = \vec{H}_{ir}(r,z)\hat{r} + \vec{H}_{iz}(r,z)\hat{z}, \quad (5)$$

where

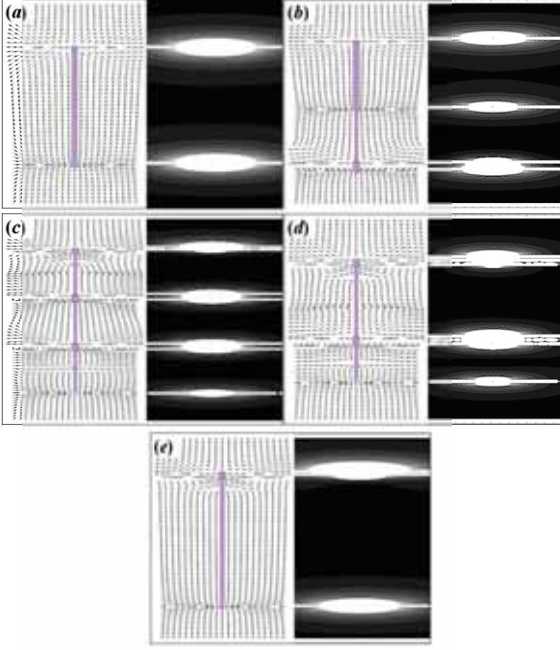
$$\vec{H}_{i(r,z)} = \frac{M_0}{2} \int_0^\infty dk (R_i J_1(kR_i) - a_i J_1(ka_i)) - a_i J_1(kr) \left( e^{-k\left|\frac{L_i}{2}-z\right|} - e^{-k\left|\frac{L_i}{2}+z\right|} \right), \quad (6)$$

and

$$H_{iz}(r,z) = \frac{M_0}{2} \int_0^\infty dk (R_i J_1(kR_i) - a_i J_1(ka_i)) J_0(kr) \times A, \quad (7)$$

$$A = \left( \text{sgn}\left(\frac{L_i}{2} - z\right) e^{-k\left|\frac{L_i}{2}-z\right|} - \text{sgn}\left(-\frac{L_i}{2} - z\right) e^{-k\left|\frac{L_i}{2}+z\right|} \right), \quad (8)$$

This field corresponds to the magnetostatic field of a segment of our modulated tube. Thus, if we want to calculate the total magnetostatic field for our modulated tube, we have to sum the contribution to the field of each segment. Figure S4 illustrates the magnetostatic field profile and the intensity of the field for our modulated nanotubes.



**Figure S4.** Magnetostatic field profile and intensity of the field for tubes uniformly magnetized and geometries A to E as defined in Figure 3. The color scale is chosen such that higher absolute values of the field are represented by lighter shades.

Now, if we consider that the separation between the segments is written in terms of the interaxial distance,  $d$ , and the vertical separation,  $s$ , as depicted in Figure S5, then the magnetostatic interaction between two arbitrary segments is given by

$$E_{\text{int}}^{ij}(d, s) = -\pi\mu_0 M_0^2 \int_0^\infty \frac{dk}{k^2} B J_0(kd) (R_i J_1(kR_i) - a_i J_1(ka_i)), \quad (9)$$

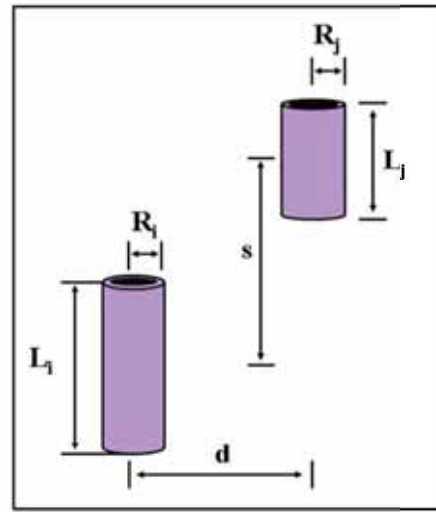
$$B = e^{-\frac{k}{2}(L_i + L_j + 2s)} (R_j J_0(kR_j) - a_j J_0(ka_j)), \quad (10)$$

$$= \begin{cases} (1 - e^{kL_i})(1 - e^{kL_j}) & s \geq \frac{L_i + L_j}{2} \\ (1 - e^{kL_i} - e^{kL_j} + e^{2ks}) & s \geq \frac{L_i + L_j}{2} \end{cases} \quad (11)$$

Equation (9-11) has been previously obtained for identical nanotubes<sup>18</sup>.

It is easy to understand that the magnetostatic interaction between two modulated nanotubes will depend of their geometries (in this case on the type of modulated tube). Table S1 presents the magnetostatic interaction between two modulated nanotubes normalized to the interaction between the thicker ones (case A). Thus, we observe that for a few

cases this ratio is smaller than 1, which could be expected. However, a new phenomenon appears with our modulated tubes: because they have a lot of perpendicular surfaces to the magnetization vector, their interaction can be stronger than the interaction between two thick tubes. This can be understood if we consider that the stray field is intense in those surfaces that are perpendicular to the magnetization vector (see Figure S4). So, it does not matter whether our modulated tubes have thin segments because the important feature here is those perpendicular surfaces.



**Figure S5.** Relative position of interacting segments  $i$  and  $j$  of our modulated nanotube:  $d$  is the interaxial distance and  $s$  is the vertical separation.

Table S1

Type of modulated nanotube	Length fraction of thin segments	Interaction energy normalized to the interaction of case A		
		$R_1 = 30 \text{ nm}$ $R_2 = 70 \text{ nm}$	$R_1 = 35 \text{ nm}$ $R_2 = 75 \text{ nm}$	$R_1 = 40 \text{ nm}$ $R_2 = 80 \text{ nm}$
A	0.000	1.000	1.000	1.000
B	0.421	1.356	1.341	1.270
C	0.906	1.229	1.141	0.849
D	0.909	1.001	1.055	0.919
E	0.976	0.586	0.628	0.598

Thus, for an array of modulated tubes all of which are initially magnetized in the same direction, the magnetostatic interaction between neighboring tubes results in the magnetization reversal of some of the tubes. Then the macroscopic coercivity will be

$$H_C = H_C^i + H_{\text{int}}, \quad (12)$$

where  $H_C^i$  denotes the intrinsic coercivity  $H_C^C$ ,  $H_C^T$  or  $H_C^V$  of an isolated tube, and  $H_{\text{int}}$  corresponds to the stray field induced within the array. Escrig et al. have calculated this stray field for an array of simple cylindrical tubes given by

$$H_C^i = \frac{2K(L)}{\mu_0 M_0^2} \left( \frac{\varepsilon |\bar{E}_{\text{int}}^{\text{ii}}(d,0)|}{K(L)} \right)^{1/2}. \quad (13)$$

Besides,  $\bar{E}_{\text{int}}^{\text{ii}} = E_{\text{int}}^{\text{ii}}(d,0) / \mu_0 M_0^2$  is the magnetostatic interaction between two identical nanotubes separated by an interaxis distance  $d$ . Using equation (8) we have calculated the stray field  $H_{\text{int}}$  for our array of nanotubes of type A (see Figure 3(c)). We remember that the interaction energy for each modulated tube was normalized to the interaction energy of this system (case A). Thus, in order to calculate the stray field for arrays with more complex tubes (the modulated ones), we simply consider that the stray field follows the same proportion as the interaction energy. As an illustration, when we consider our system E we see that the interaction energy will be around 0.6 times the interaction energy of our system A. Thus, we expect that the total stray field induced inside the array E will be 0.6 times smaller than that calculated for our system A. The stray fields produced by an array of modulated nanotubes are significant for the experimentally investigated tubes, being on the order of 185 Oe for the system E to 415 Oe for the system B.

Figure S6 illustrates the coercive field of interacting arrays of modulated tubes as a function of the length fraction of thin segments. Our calculations reproduce the unexpected behavior of the coercive field as a function of the length fraction of thin segments experimentally observed. We observe that the system defined by  $R_1 = 35$  nm and  $R_2 = 75$  nm provides the best agreement with our measurements (Figure 4(b)).

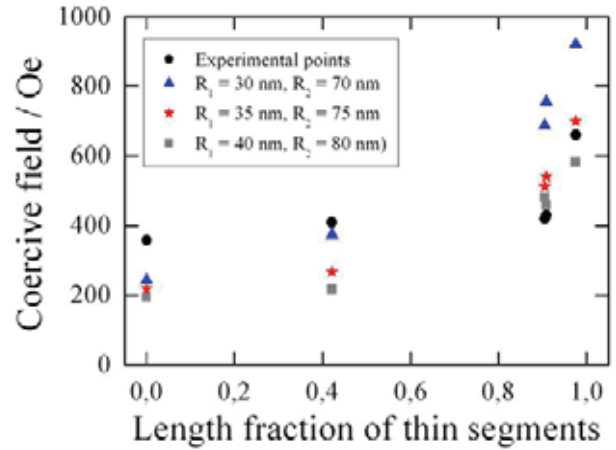


Figure S6. Coercive field as a function of the length fraction of thin segments for modulated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanotubes. Blue triangles, red stars and gray squares correspond to those calculated for different thinner and thicker tubes. Parameters:  $D = 235$  nm and  $d_w = 10$  nm.

