

**Magnetisches Verhalten
Kobaltferrit-basierter Ferrogele
im homogenen Magnetfeld**



Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
- Physik und Mechatronik -
der Universität des Saarlandes

von

Stefan Monz

Saarbrücken
2011

Tag des Kolloquiums: 09. Juni 2011

Dekan: Prof. Dr. Helmut Seidel

Mitglieder des
Prüfungsausschusses:

Prof. Dr. Rainer Birringer
Prof. Dr. Christian Wagner
Prof. Dr. Uwe Hartmann
Dr. Oliver Bäumchen

Kurzfassung

Basierend auf einem Kobaltferrit-Ferrofluid wurden Ferrogele durch die chemische Vernetzung von Polyvinylalkohol und Glutaraldehyd hergestellt und bzgl. ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht. Ferrogele wurden sowohl mit isotroper als auch anisotroper Orientierung der magnetischen Anisotropieachsen der Partikel synthetisiert. Im Gegensatz zum superparamagnetischen Verhalten des verwendeten Ferrofluids und konventioneller Magnetit-basierter Ferrogele zeigen die untersuchten Ferrogele eine Hysterese. Letztere deutet darauf hin, dass i) das Volumen eines signifikanten Anteils der magnetischen Teilchen über der Grenze für Néelsche Relaxation liegt, und ii) eine mechanische Kopplung zwischen der Teilchen und der Polymermatrix besteht, die die Brownsche Relaxation der Partikel verhindert. Wird ein externes Magnetfeld während der Vernetzungsreaktion angelegt, so wird die Probe auf makroskopischer Skala magnetisch texturiert, was mittels Magnetometrie nachgewiesen wurde. Das effektive magnetische Drehmoment auf die Partikel in einem texturierten Ferrogel ermöglicht durch die elastischen Eigenschaften der Matrix eine Torsions- oder Rotationsdeformation der Probe im homogenen Magnetfeld. Zusätzlich wurde der Einfluss verschiedener Syntheseparameter – Volumenanteil Ferrofluid, Stärke des während der Polymerisation angelegten Felds, Vernetzungsgrad des Polymernetzwerks – auf die magnetischen Eigenschaften der Ferrogele untersucht. Daraus folgte, dass die magnetischen Eigenschaften eines Ferrogels durch Variation der genannten Parameter einstellbar sind.

Abstract

Based on a cobalt-ferrite-ferrofluid, ferrogels were prepared by chemical crosslinking of polyvinyl alcohol and glutaraldehyde and their magnetic properties were analyzed. Ferrogels were synthesized with both isotropic and anisotropic orientation of the magnetic anisotropy axis of the particles. In contrast to the superparamagnetic properties of the used ferrofluid and of conventional magnetite-based ferrogels, the analyzed ferrogels exhibit hysteresis. This indicates that i) the volume of a significant fraction of magnetic particles lies beyond the critical value that allows Néelian relaxation, and ii) a mechanical interaction between the particles and the polymer network exists, which prevents the particles from Brownian relaxation. By applying an external field during gel polymerization, a macroscopic magnetic texture was induced as confirmed by magnetic measurements. The net-magnetic torque, exerted on the magnetic particles in an anisotropic ferrogel in combination with the soft elastic properties of the gel matrix, enables the application as torsional or rotational soft actuators as demonstrated. Furthermore the influence of various synthesis parameters – volume fraction of the used ferrofluid, strength of the during gel polymerization applied magnetic field, degree of crosslinking of the polymer network – on the magnetic properties of ferrogels has been investigated. According to these examinations the magnetic properties of ferrogels can be tuned by manipulating the mentioned parameters.

„Wir können das Meer nicht besiegen
nicht gegen die Wellen bestehen
doch wir können versuchen
nicht unter zu gehen ...“

Wann, Letzte Instanz

In steter Erinnerung an meinen Bruder Andreas.

* 16. Mai 1974

† 13. September 2007

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	9
Tabellenverzeichnis	11
1 Einleitung	12
2 Theoretische Grundlagen	17
2.1 Magnetische Eigenschaften von Eindomänenteilchen	17
2.1.1 Eindomänenteilchen mit uniaxialer Anisotropie	21
2.1.2 Teilchen mit kubischer Anisotropie	24
2.1.3 Formanisotropie	25
2.1.4 Abweichungen vom theoretischen Magnetisierungsverhalten eines Teil-	
chenensembles in realen Systemen	27
2.1.5 Remanenzverhalten	31
2.2 Ferrofluide	33
2.2.1 Magnetisches Verhalten bei Raumtemperatur	33
2.2.2 Temperaturabhängigkeit von Ferrofluiden	38
3 Probensynthese und experimentelle Methoden	43
3.1 Probensynthese	43
3.2 Magnetometrie	45
3.2.1 Vibrating Sample Magnetometer	45
3.2.2 Quantum Design: PPMS	46
3.3 Mikroskopie	46
3.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie	46
3.3.2 Lichtmikroskop	47
4 Charakterisierung des Ferrofluids	48
4.1 Charakterisierung bei Raumtemperatur	48
4.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie	48
4.1.2 DC-Magnetometrie bei Raumtemperatur	50
4.2 Charakterisierung bei niedrigen Temperaturen	50
4.2.1 Magnetisierungsverhalten des gefrorenen Ferrofluids	52
4.2.2 Remanenzverhalten	61
4.2.3 Einfriersequenzen des unverdünnten Ferrofluids	63
4.3 Zusammenfassung der Charakterisierung des Ferrofluids	66

5	Ferrogel	67
5.1	Phänomenologische Betrachtungen	67
5.1.1	Magnetische Eigenschaften	67
5.1.2	Deformation im homogenen Magnetfeld	72
5.2	Einfluss von Syntheseparametern auf das magnetische Verhalten eines Ferrogels	75
5.2.1	Einfluss des Ferrofluidanteils	75
5.2.2	Anisotropie	78
5.2.3	Einfluss des Vernetzungsgrades	85
5.3	Vergleich des magnetischen Verhaltens von Ferrogel und Ferrofluid	90
5.4	Zusammenfassung Ferrogele	95
6	Zusammenfassung und Ausblick	96
6.1	Zusammenfassung	96
6.2	Ausblick	97
A	Rheometer	99
B	Verdünnung des Ferrofluids	101
	Literaturverzeichnis	103

Abbildungsverzeichnis

1.1	Mechanismen zur Bildung eines Polymernetzwerks	12
1.2	Quellen eines Polymernetzwerks durch eine Flüssigkeit	13
1.3	Schematischer Aufbau eines Ferrogels	13
1.4	Deformation einer Ferrogelprobe im inhomogenen Feld eines Permanentmagneten	14
1.5	Kontraktion eines Ferrogelstrangs im Gradientenfeld eines Elektromagneten . .	14
2.1	Schematischer Unterschied Eindomänenteilchen - Zweidomänenteilchen	18
2.2	Eindomänenteilchen ohne magnetische Anisotropie im Feld	19
2.3	Langevinfunktion	20
2.4	Hystereseschleife mit charakteristischen Größen	21
2.5	Uniaxiales Teilchen im Feld	22
2.6	Magnetisierungsverhalten nach Stoner und Wohlfarth	23
2.7	Partikel mit kubischer Anisotropie im Feld	24
2.8	Abhängigkeit der Formanisotropiekonstanten vom Aspektverhältnis	26
2.9	Größenabhängigkeit der Néelschen Relaxationszeit	29
2.10	Lognormale Teilchengrößenverteilung	30
2.11	Henkelplots für Teilchen mit uniaxialer Anisotropie	32
2.12	Henkelplots für Teilchen mit kubischer Anisotropie	32
2.13	Schematischer Aufbau eines Ferrofluids	33
2.14	Langevincurven für verschiedene Partikelgrößen	34
2.15	Néelsche und Brownsche Relaxation schematisch	35
2.16	Größenabhängigkeit von Néelscher und Brownscher Relaxationszeit	36
2.17	Lognormale Teilchengrößenverteilung für ein Ferrofluid	37
2.18	Temperaturabhängigkeit von Néelscher und Brownscher Relaxationszeit	39
2.19	Schematische Darstellung verschiedener Einfriersequenzen	42
3.1	Vernetzungsreaktion von PVA mittels GDA	43
3.2	Schermodul gegen Reaktionszeit	44
3.3	Schematischer Aufbau des VSMS	45
4.1	TEM-Aufnahmen des Ferrofluids	49
4.2	Teilchengrößenverteilung des Ferrofluids	49
4.3	Magnetisierungsverhalten des Ferrofluids bei Raumtemperatur	51
4.4	Temperaturabhängiges Magnetisierungsverhalten des Ferrofluids	53
4.5	Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung des Ferrofluids	54
4.6	Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke des Ferrofluids	54
4.7	Temperaturabhängigkeit der reduzierten Remanenz des Ferrofluids und Abschätzung des Anteils ferromagnetischer Partikel	55

4.8	Modell zur Abschätzung des Anteils ferromagnetischer Partikel	56
4.9	Magnetisierungsverhalten des Ferrofluids bei 77 K	57
4.10	Magnetisierungsmessungen eines im Feld eingefrorenen Ferrofluids	58
4.11	Magnetisierungsverhalten bei 77 K für verschiedene Verdünnungen des Ferrofluids	60
4.12	Remanenzverhalten des Ferrofluids bei 77 K	62
4.13	Henkelplots des Ferrofluids bei 77 K	63
4.14	<i>ZFC//FW</i> - und <i>PHFC//FW</i> - Daten des Ferrofluids	64
4.15	<i>PHFC//FW</i> - und <i>ZFC/PHFC//FW</i> -Daten des Ferrofluids	65
5.1	Magnetisierungsverhalten des Ferrogels	69
5.2	Magnetisierungsverhalten eines anisotropen Ferrogels	71
5.3	Torsion eines Ferrogels im homogenen Feld	73
5.4	Aufbau zur Realisation einer Rotation eines Ferrogels im homogenen Feld . . .	74
5.5	Rotation eines Ferrogels im homogenen Feld	74
5.6	Magnetisierungsverhalten von Ferrogelen mit verschiedenen Ferrofluidanteilen .	76
5.7	Charakteristische Größen von Ferrogelen mit verschiedenen Ferrofluidanteilen .	77
5.8	Magnetisierungsverhalten von Ferrogelen, die unter verschiedenen Feldern ver-	
	netzt wurden	79
5.9	Winkelabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von Ferrogelen, die unter verschie-	
	denen Feldern vernetzt wurden	80
5.10	Winkelabhängigkeit der reduzierten Remanenz von Ferrogelen, die unter ver-	
	schiedenen Feldern vernetzt wurden	81
5.11	Lichtmikroskopische Aufnahmen von Ferrogelen, die unter verschiedenen Feldern	
	vernetzt wurden	82
5.12	Winkelabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke für Ferrogele mit 50 vol.% Ferroflu-	
	idanteil bei verschiedenen Vernetzungsfeldern	83
5.13	Winkelabhängigkeit der reduzierten Remanenz für Ferrogele mit 50 vol.% Ferro-	
	fluidanteil bei verschiedenen Vernetzungsfeldern	84
5.14	Winkelabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke für Ferrogele mit verschiedenen Fer-	
	rofluidanteilen	84
5.15	Winkelabhängigkeit der reduzierten Remanenz für Ferrogele mit verschiedenen	
	Ferrofluidanteilen	85
5.16	Reduzierte Remanenz senkrecht zur Vorzugsrichtung von Ferrogelen mit unter-	
	schiedlichem Vernetzungsgrad	86
5.17	Schematische Darstellung der Abhängigkeit des magnetischen Verhaltens vom	
	Vernetzungsgrad	87
5.18	Schematisches Remanenzverhalten ausgerichteter, kubisch ansiotroper Partikel	89
5.19	Vergleich des Magnetisierungsverhaltens Ferrofluid - Ferrogel bei 77 K	90
5.20	Remanenzverhalten von Ferrofluid und Ferrogel	92
5.21	Henkelplots von Ferrofluiden und Ferrogelen	93
5.22	<i>ZFC//FW</i> - und <i>PHFC//FW</i> -Daten eine Ferrogels	94
A.1	Schematische Darstellung der Kegel/Platte-Geometrie	99
B.1	AC-Magnetisierungsmessungen für verschiedene Ferrofluidverdünnungen	102

Tabellenverzeichnis

2.1	Kritische Teilchendurchmesser hinsichtlich Domänenbildung	18
2.2	Charakteristische Größen für Teilchen mit uniaxialer und kubischer Anisotropie	27
2.3	Relaxationszeiten nach Néel	28
4.1	Charakteristische Größen für das isotrope und anisotrope Ferrofluid bei 77 K .	58
4.2	Charakteristische Größen der Verdünnungsreihe des Ferrofluids bei 77 K	59
5.1	Charakteristische Größen des Ferrogels isotrop und anisotrop	71

1 Einleitung

Ein Polymernetzwerk besteht aus langen, auf physikalischem oder chemischem Weg miteinander verbundenen Polymerketten (vgl. Abbildung 1.1). Quillt ein Polymernetzwerk durch die Anwesenheit eines Fluids, so bezeichnet man das gequollene Netzwerk als Gel (siehe Abbildung 1.2). Insbesondere spricht man von einem Hydrogel, sofern es sich bei dem Fluid um Wasser handelt (vgl. z.B. [1–3]). Das Quellen solcher Systeme geht mit großen Volumenänderungen

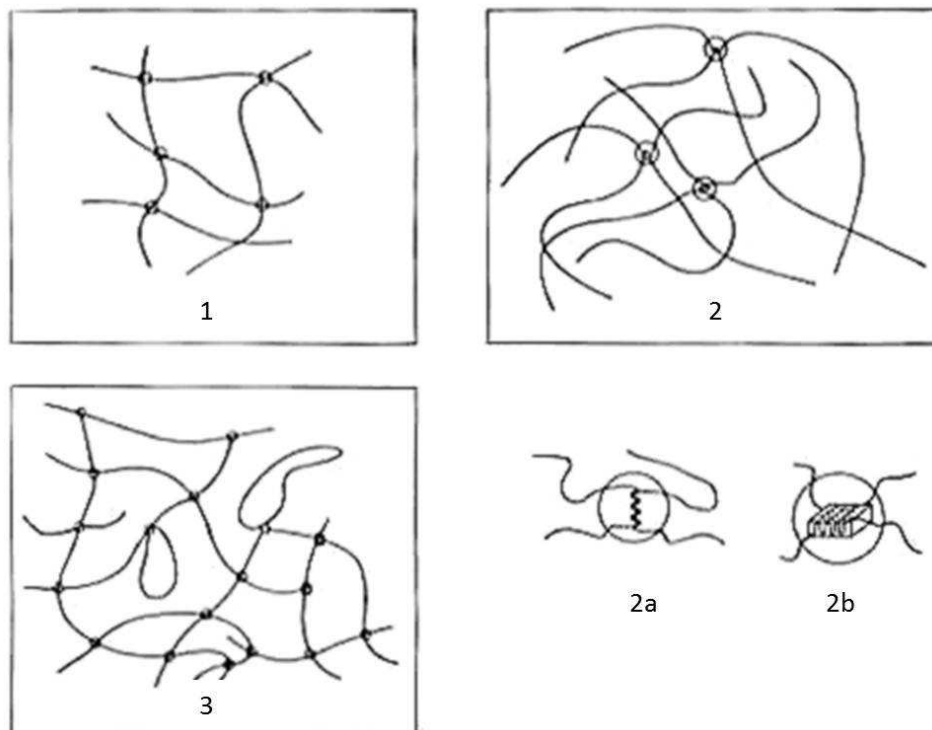


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung möglicher Vernetzungsmechanismen langer Polymerketten nach [1], welche zur Bildung eines Polymernetzwerks führen. Bild (1) skizziert die Vernetzung durch tetrafunktionale Moleküle. In (2) ist die Vernetzung mittels physikalischer Prozesse – wie z.B. Verschlaufung (2a) oder Kristallisation (2b) – gezeigt. Bei (3) ist eine unvollständige Vernetzung mit freien Enden und Schlaufenbildung zu sehen.

der makroskopischen Probe einher. Insbesondere kann man das Quellverhalten durch verschiedene externe Parameter – wie z.B. pH-Wert oder Temperatur – stark beeinflussen [4, 5]. Das Quellverhalten wirkt sich wiederum auf die mechanischen Eigenschaften von Gelen aus [6]. Die Volumenänderungen können z.B. zum Konvertieren von chemischer in mechanische Energie ausgenutzt werden [7].

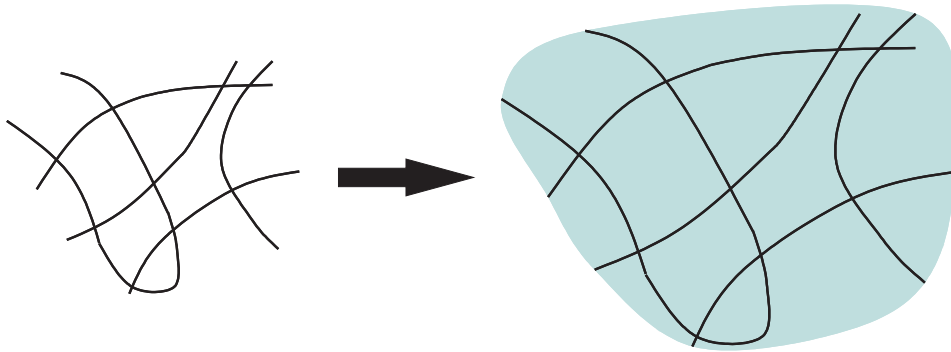


Abbildung 1.2: Quellen eines Polymernetzwerks durch eine Flüssigkeit führt zur Bildung eines Gels.

Neben diesen Einflussfaktoren – wie beispielsweise pH-Wert oder Temperatur – lassen sich entsprechend präparierte Gele auch durch externe Felder manipulieren [3]. In diesem Zusammenhang zeichnen sich Ferrogele als magnetfeldsensitive viskoelastische Festkörper aus. Deren Form und physikalische Eigenschaften lassen sich durch kleine Variationen in einem externen inhomogenen Magnetfeld drastisch ändern. Letztlich handelt es sich nach Zrínyi et al. bei einem Ferrogel um ein Polymernetzwerk, welches mit einem Ferrofluid gefüllt ist. Folglich ergibt sich ein Kompositmaterial, bestehend aus einem Polymernetzwerk und darin dispergierten magnetischen Nanopartikeln [8]. Der schematische Aufbau eines solchen Mischkörpers aus Polymernetzwerk, Füllflüssigkeit und magnetischen Nanoteilchen ist in Abbildung 1.3 skizziert. Das makroskopische Verhalten des Ferrogeles im Magnetfeld ergibt sich aus der Wechselwirkung der magnetischen Phase der Füllflüssigkeit mit dem angelegten Feld und deren Ankopplung an die Polymermatrix. In der Literatur lag bisher der Fokus des Interesses auf dem Verhalten von Ferrogelelen im inhomogenen Magnetfeld (siehe z.B. [8–13]). Dort wirkt durch den Feldgradienten-

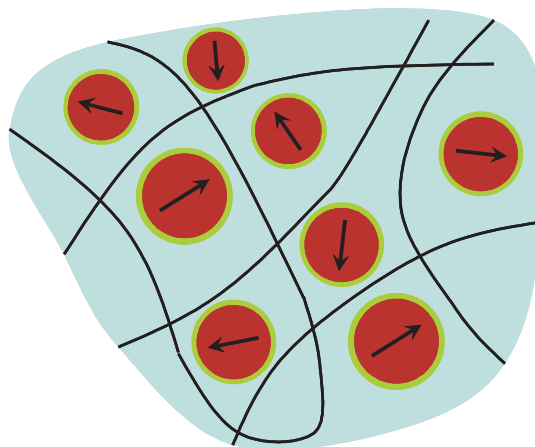


Abbildung 1.3: Schematischer Aufbau eines Ferrogeles aus Polymernetzwerk, Flüssigkeit und magnetischen Partikeln.

ten eine magnetophoretische Kraft [12],

$$\vec{F}_M = \int_V \mu_0 (\vec{M} \cdot \vec{\nabla}) \vec{H} dV, \quad (1.1)$$

auf die magnetischen Partikel. Dabei stellt μ_0 die magnetische Permeabilitätskonstante, \vec{M} die Magnetisierung, \vec{H} das magnetische Feld und V das Probenvolumen dar. Durch eine mechanische Ankopplung der Teilchen an die Polymerketten wird diese sogenannte Kelvinkraft \vec{F}_M auf die gesamte Probe übertragen, was zu einer Deformation des Ferrogels führt. Dies eröffnet die Möglichkeit, mechanische Arbeit zu verrichten [8–11]. Beispiele dafür, wie sich die Kelvinkraft auf ein Ferrogel auswirkt, sind in den Abbildungen 1.4 [13] und 1.5 [9] gezeigt. Im ersten Fall

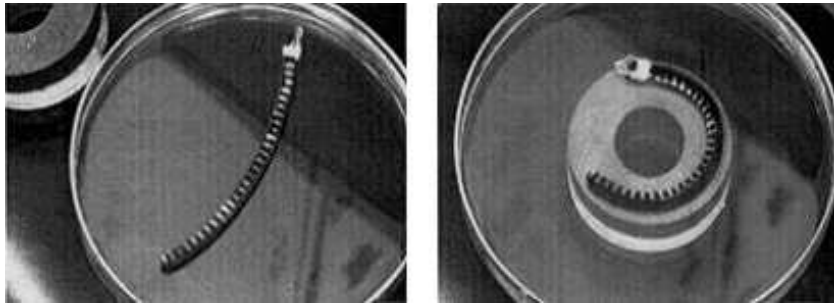


Abbildung 1.4: Links ist eine Ferrogelprobe im Ausgangszustand zu sehen. Im rechten Bild befindet sich die Probe über einem Permanentmagneten, was zu einer Deformation der Probe führt [13].

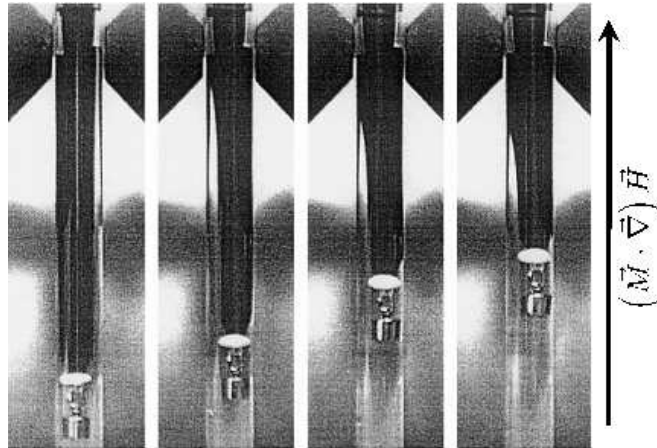


Abbildung 1.5: Ferrogelzylinder unter dem Einfluss eines inhomogenen Magnetfelds. Die Richtung des Feldgradienten wird durch den Pfeil dargestellt. Von links nach rechts steigt der Feldgradient an, wodurch eine zunehmende Kontraktion des Gelzylinders erreicht wird [9].

kann man einen Ferrogelstrang sehen, der in das Streufeld eines permanenten Ringmagneten gebracht wird, was zu einer Krümmung des Ferrogelkörpers führt. In Abbildung 1.5 sieht man vier Aufnahmen desselben Ferrogelzylinders, welcher sich zwischen den Gradientenpolschuhen

eines Elektromagneten befindet. Der Gradient zeigt nach oben und wird auf den Bildern von links nach rechts größer. Dies führt zu einer Kontraktion des Ferrogels. Zusätzlich kann man ein am Ende des Gelkörpers angebrachtes Gewicht erkennen. Daran wird deutlich, dass man durch das Anlegen eines inhomogenen Magnetfelds ein Ferrogel zum Verrichten von Arbeit gegen das Schwerefeld verwenden kann.

Im Gegensatz zum Verhalten im inhomogenen Magnetfeld existieren jedoch hinsichtlich des Verhaltens von Ferrogelen in **homogenen** Magnetfeldern nur wenige Arbeiten [14–17]. Von Mitsumata et al. [14] wurde eine starke Abhängigkeit des Schermoduls eines Ferrogels vom angelegten Feld beobachtet. Diese variierte in einem Feldbereich von 0 kOe bis 4 kOe um bis zu 20 %. Collin et al. [15] zeigten die Möglichkeit auf, ein Ferrogel magnetisch zu texturieren. Dazu wurde die Vernetzung der Gelmatrix unter dem Einfluss eines homogenen Magnetfelds durchgeführt. Einerseits deuteten lichtmikroskopische Untersuchungen bereits durch die Beobachtung leerer Strukturen auf das Vorhandensein einer Textur hin. Andererseits konnte eine magnetische Textur über die Ausrichtung einer Gelprobe in einem homogenen Feld nachweisen werden. Für diesen Nachweis wurde ein texturierter Gelzylinder an einem Torsionsfaden befestigt. Nach Anlegen eines homogenen Magnetfelds senkrecht zur Vorzugsrichtung rotierte die Probe mit ihren magnetischen Polen in Feldrichtung. Eine makroskopische magnetische Anisotropie wurde auch von Varga et. al [16] beobachtet. Dort wurde diese Eigenschaft jedoch anhand einer mechanischen Anisotropie nachgewiesen. Außer in [17] wird in allen zitierten Arbeiten die Ursache der magnetischen Anisotropie in Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bzw. einer dadurch bedingten Kettenbildung der magnetischen Partikel gesehen. Da es sich bei der magnetischen Phase der in [14–16] untersuchten Systeme um Magnetitnanopartikel handelt, ist kein Drehmoment der Einzelpartikel im homogenen Feld zu erwarten. Denn Magnetitpartikel mit Kristallitgrößen von ca. 10 nm zeigen Néelsche Relaxation, da die magnetische Anisotropieenergie klein im Vergleich zur thermischen Energie ist. Daher kann das magnetische Moment dem angelegten Feld folgen, ohne ein mechanisches Drehmoment auf den Partikel zu übertragen. Dies äußert sich im superparamagnetischen Magnetisierungsverhalten des gesamten Ensembles, welches sich mittels einer Langevinfunktion beschreiben lässt (vgl. Abschnitt 2) und von dem in allen genannten Arbeiten explizit ausgegangen wird.

Verwendet man in einem fluiden Medium stattdessen ein ferromagnetisches Material als magnetische Phase, so führt das magnetische Drehmoment

$$\vec{D}_{mag} = \mu_0 \vec{m} \times \vec{H} \quad (1.2)$$

in einem homogenen Feld \vec{H} auf ein magnetisches Moment \vec{m} zu einer Drehung des gesamten Partikels (siehe Abschnitt 2.2). Ist diese Drehung ungehindert möglich, z.B. wenn das Teilchen in einer Flüssigkeit dispergiert vorliegt, so ist auch in diesem Fall ein superparamagnetisches Verhalten zu erwarten (Brownsche Relaxation). Gibt es jedoch eine mechanische Kopplung zwischen der magnetischen Phase und dem umgebenden Medium (z.B. der Polymermatrix eines Gels), so lässt sich das Drehmoment auf die Umgebung des Teilchens übertragen. Folglich kann es in diesem Fall zu einer Deformation des entsprechenden Ferrogels im homogenen Feld sowie einem hysteretischen Magnetisierungsverhalten kommen. Mit einem solchen Verhalten ist, im Fall des in der vorliegenden Arbeit verwendeten magnetischen Material Kobaltferrit (CoFe_2O_4), zu rechnen. Denn auf Grund seiner hohen magnetokristallinen Anisotropie ist zu erwarten, dass Nanopartikel aus Kobaltferrit in einem Ferrogel kein superparamagnetisches

Verhalten zeigen. Folglich besteht für ein solches Ferrogel die Möglichkeit, den Einfluss einer magnetoelastische Kopplung zwischen den magnetischen Partikeln und der sie umgebenden Gelmatrix in einem homogenen Magnetfeld zu beobachten. Daher liegt der Fokus dieser Arbeit auf der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften CoFe_2O_4 basierter Ferrogele. Dazu wurde zunächst experimentell geprüft, ob das zur Herstellung des Ferrogels verwendete CoFe_2O_4 -Ferrofluid aus einem hinreichend großen Anteil ferromagnetischer Partikel besteht. Basierend auf diesen Untersuchungen wurde in einem ersten Schritt qualitativ untersucht, ob es eine Kopplung zwischen den magnetischen Partikeln und dem Polymernetzwerk gibt, welche eine Partikeldrehung hemmen oder blockieren kann. Außerdem wurde durch magnetische Messungen getestet, ob sich ein CoFe_2O_4 -Ferrogel magnetisch texturieren lässt. Dies war insbesondere in Hinblick auf den Nachweis von Drehdeformationen eines Ferrogels im homogenen Feld von besonderer Bedeutung. Neben diesen Fragen stand die Untersuchung des Einflusses verschiedener Syntheseparameter auf das magnetische Verhalten der entsprechenden Ferrogele im Fokus des Interesses. Dazu wurden der Ferrofluidanteil, die Feldstärke zur Probentexturierung und der Vernetzungsgrad des Gels variiert. Daraus können zusätzlich Informationen hinsichtlich der Kopplungseigenschaften der magnetischen Partikel an das Polymernetzwerk gewonnen werden. Schließlich wurden Vergleiche zwischen Ferrofluid und daraus präparierten Ferrogelproben angestellt, um möglicherweise Rückschlüsse auf die intrinsische Struktur der Ferrogele zu ziehen. Diese Überlegungen zeigen, dass Ferrogele, die einen signifikanten Anteil ferromagnetischer Partikel enthalten, charakteristische Magnetisierungseigenschaften zeigen sollten. Zusammengefasst besteht das Ziel dieser Arbeit darin, das magnetische Verhalten solcher Proben im homogenen Magnetfeld und insbesondere dessen Abhängigkeit von verschiedenen Einflussgrößen zu sondieren.

Im folgenden Kapitel wird auf die Grundlagen des magnetischen Verhaltens von magnetischen Eindomänenteilchen eingegangen, da die magnetischen Nanopartikel in den untersuchten Ferrogelen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit als Eindomänenteilchen vorliegen. Zusätzlich wird das magnetische Verhalten von Ferrofluiden diskutiert, welches von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der darauf basierenden Ferrogele ist. In Kapitel 3 werden die Probenpräparation und die experimentellen Methoden zur Untersuchung der Proben vorgestellt. Kapitel 4 liefert eine ausführliche Charakterisierung des verwendeten CoFe_2O_4 -Ferrofluids. In Abschnitt 5 werden die Untersuchungen hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften von CoFe_2O_4 basierten Ferrogelen vorgestellt. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der wesentlichen Resultate und einem Ausblick auf zukünftige Arbeiten sowie mit sich aus dieser Arbeit ergebenden weiteren Fragestellungen.

2 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden zunächst einige grundlegende, für diese Arbeit relevante Eigenschaften von ferromagnetischen Materialien vorgestellt. Von besonderem Interesse ist das magnetische Verhalten von Eindomänenteilchen. Insbesondere wird der Einfluss verschiedener Formen magnetischer Anisotropie und deren Abhängigkeit von weiteren Parametern wie z.B. Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung, Oberflächeneffekten oder Teilchengrößenverteilung umrissen. Weiterhin wird erläutert, inwiefern Ummagnetisierungsmessungen Rückschlüsse auf die kristalline Anisotropie bzw. mögliche Einflüsse durch Wechselwirkungen zulassen. Im zweiten Teil wird das magnetische Verhalten von Ferrofluiden im statischen Magnetfeld diskutiert. Insbesondere wird auf das Magnetisierungsverhalten der in der fluiden Phase dispergierten Nanopartikel (hier: CoFe_2O_4) eingegangen.

2.1 Magnetische Eigenschaften von Eindomänenteilchen

Ein Eindomänenteilchen ist ein ferromagnetisches Partikel, das keine Domänenwände enthält und idealerweise homogen magnetisiert ist. Der Wert der homogenen Magnetisierung entspricht der spontanen Magnetisierung M_S des jeweiligen Materials. Ein Eindomänenteilchen wird dann gebildet, wenn die zur Entstehung einer Domänenwand aufzuwendende Energie die damit verbundene Reduzierung der magnetostatischen Energie, welche u.a. vom Teilchenvolumen abhängt, überschreitet (vgl. z.B. [18–20]). In Abbildung 2.1 sind sowohl ein Eindomänenteilchen als auch ein hypothetisches Zweidomänenteilchen schematisch dargestellt. Geht man von sphärischen Partikeln aus, so lässt sich der zur Bildung eines Eindomänenteilchen zu unterschreitende kritische Durchmesser d_{SD} über

$$d_{SD} \approx 18 \frac{\sqrt{AK_{\text{eff}}}}{\mu_0 M_S^2} \quad (2.1)$$

abschätzen [21–23]. Dabei stellt A die magnetische Austauschenergiedichte, K_{eff} die effektive magnetische Anisotropiekonstante und M_S die Sättigungsmagnetisierung dar. Der kritische Durchmesser reicht je nach Material von einigen zehn bis zu einigen hundert Nanometern (vgl. z.B. [18–24]). In Tabelle 2.1 sind für verschiedene ferromagnetische Materialien die kritischen Durchmesser nach [20] und [23] aufgeführt.

Zunächst wird ein Eindomänenteilchen mit dem magnetischen Gesamtmoment \vec{m} , jedoch ohne magnetische Anisotropie, betrachtet. Allerdings handelt es sich bei dem betrachteten magnetischen Moment nicht um das Moment eines Atoms, sondern um das resultierende Moment eines Teilchens mit mehr als 10^5 über Austauschwechselwirkung gekoppelter Momente. Ist das Teilchen einem äußeren Feld \vec{H} ausgesetzt, mit dem in Abbildung 2.2 dargestellten Winkel θ zwischen \vec{m} und \vec{H} , so ergibt sich die magnetische Energie des Partikels gemäß [19, 25]:

$$E = -\mu_0 m H \cos \theta. \quad (2.2)$$

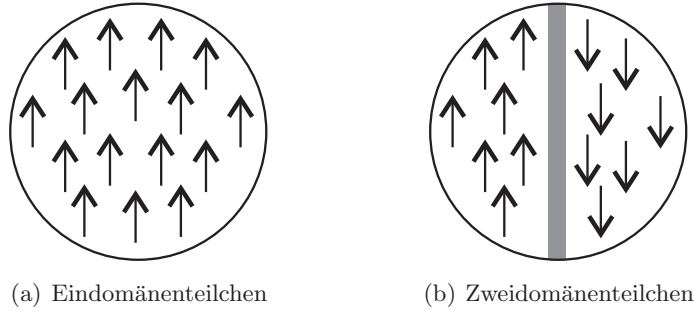


Abbildung 2.1: Der Unterschied zwischen einem Eindomänenteilchen und einem Zweidomänenteilchen ist schematisch dargestellt. Während das Eindomänenteilchen homogen magnetisiert ist, ist das Teilchen in (b) durch eine Domänenwand in zwei Domänen geteilt, die entgegengesetzt magnetisiert sind, um die magnetostatische Energie des Streufelds zu minimieren.

Material	d_{SD} [nm]
Eisen	12
Kobalt	68
Nickel	32
Fe_3O_4	258
SnCo_5	750

Tabelle 2.1: Einige kritische Teilchendurchmesser für sphärische Partikel verschiedener magnetischer Materialien Eisen, Kobalt sowie Nickel nach [20], Fe_3O_4 und SnCo_5 nach [23]. Oberhalb dieses Durchmessers ist Domänenbildung zu erwarten.

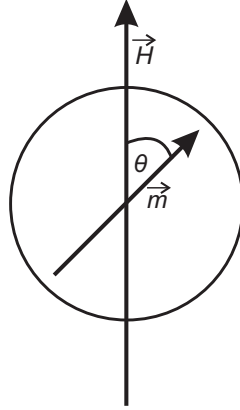


Abbildung 2.2: Ein Eindomänenteilchen ohne magnetische Anisotropie in einem magnetischen Feld \vec{H} . Zwischen dem magnetischen Moment \vec{m} des Teilchens und dem angelegten Feld liegt der Winkel θ .

In diesem Fall lassen sich die magnetischen Eigenschaften eines Ensembles von Eindomänenteilchen vergleichbar zu atomaren Paramagneten beschreiben. Dieses Verhalten wird nach [19] als Superparamagnetismus bezeichnet. Das von der Feldstärke (H) abhängige Magnetisierungsverhalten ($M(H)$) eines solchen Ensembles kleiner Partikel lässt sich mittels einer Langevinfunktion $L(x)$ durch den Ausdruck:

$$M(H) = M_S \cdot L(x) \quad (2.3)$$

mit

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (2.4)$$

und

$$x = \frac{\mu_0 m H}{k_B T} \quad (2.5)$$

beschreiben. Bei M_S handelt es sich um die Sättigungsmagnetisierung der Probe, k_B steht für die Boltzmannkonstante und T für die Temperatur. Das magnetische Moment m eines Teilchens ist über

$$m = M_B \cdot V_M \quad (2.6)$$

mit der Sättigungsmagnetisierung des entsprechenden Bulkmaterials M_B und dem magnetischen Volumen eines Partikels V_M verknüpft. Der Verlauf einer Langevinfunktion ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

Dieses Magnetisierungsverhalten unterscheidet sich von dem von Ferromagneten üblicherweise erwarteten hysteretischen Verhalten. In Abbildung 2.4 ist eine Hysterese mit den charakteristischen Größen Sättigungsmagnetisierung M_S , Koerzitivfeldstärke H_C und remanente Magnetisierung M_R schematisch dargestellt. Der Unterschied zwischen superparamagnetischem und hysteretischem Magnetisierungsverhalten lässt sich im Fall von Eindomänenteilchen darauf zurückführen, dass bisher von einem isotropen Verlauf der magnetischen Energie des Teilchens ausgegangen wurde. Allerdings sind reale magnetische Materialien in der Regel anisotrop. Dementsprechend muss die magnetische Energie E um einen Anisotropie-term E_A ergänzt

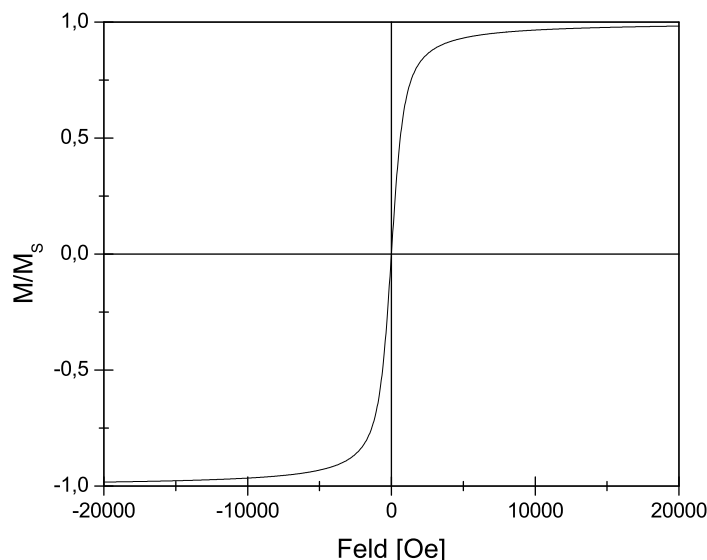


Abbildung 2.3: Typischer Verlauf der superparamagnetischen Abhängigkeit der Magnetisierung vom äußeren Feld gemäß einer Langevinfunktion. Die gezeigte Kurve wurde für sphärische Kobaltferritpartikel mit einem Durchmesser von 8 nm bei einer Temperatur von 300 K berechnet.

werden. Demnach folgt:

$$E = E_A - \mu_0 m H \cos \theta. \quad (2.7)$$

Zwei häufige Erscheinungsformen der magnetischen Anisotropie sind die magnetokristalline Anisotropie und die Formanisotropie. Erstere hat ihre Ursache in der Spin-Bahn-Wechselwirkung und führt dazu, dass sich die Magnetisierung eines Kristalls bevorzugt entlang bestimmter kristallographischer Richtungen orientiert. Welche Richtungen bevorzugt werden, spiegelt sich phänomenologisch durch verschiedene Winkelfunktionen bezüglich der Kristallachsen im Energieterm E_A wider. Die Formanisotropie hingegen folgt aus Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen bzw. der magnetostatischen Selbstenergie eines Teilchens. Dabei spielt insbesondere die Form des betrachteten Partikels eine zentrale Rolle und es ergeben sich je nach Form wesentliche Unterschiede für die resultierende Anisotropiekonstante, die sich im Regelfall nur numerisch ermitteln lässt. Lediglich für Spezialfälle – wie z.B. einen homogen magnetisierten Rotationsellipsoid (u.a. [25–27]) oder eine lineare Kette in Abhängigkeit vom jeweiligen Ummagnetisierungsmodus (u.a. [27, 28]) – können geschlossene Lösungen angegeben werden.

Im Folgenden wird auf die uniaxiale und die kubische Anisotropie als Erscheinungsformen der magnetokristallinen Anisotropie eingegangen. Außerdem werden die Grundlagen der magnetischen Formanisotropie eines homogen magnetisierten, prolaten Rotationsellipsoiden am Beispiel von CoFe_2O_4 vorgestellt; insbesondere wird die zu erwartende Größenordnung mit

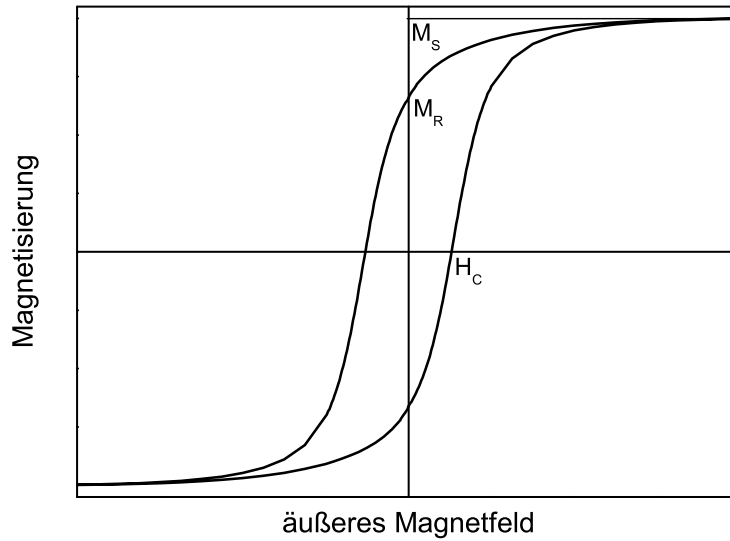


Abbildung 2.4: Schematischer Verlauf der Feldabhängigkeit der Magnetisierung eines Ferromagneten mit Hysterese und den charakteristischen Größen Sättigungsmagnetisierung M_S , remanente Magnetisierung M_R und Koerzitivfeldstärke H_C .

dem Betrag der magnetokristallinen Anisotropiekonstanten des Materials verglichen. Schließlich wird qualitativ der Einfluss zusätzlicher Parameter wie z.B. Temperatur und Teilchengrößenverteilung auf das Magnetisierungsverhalten eines Teilchenensembles diskutiert.

2.1.1 Eindomänenteilchen mit uniaxialer Anisotropie

Obwohl in der vorliegenden Arbeit Teilchen mit kubisch-kristalliner Anisotropie verwendet wurden, ist uniaxiale Anisotropie sowie insbesondere das Stoner-Wohlfarth-Modell, welches ursprünglich für formanisotrope Partikel entwickelt wurde, von großer Bedeutung. Denn es kann zur qualitativen Erklärung einer Vielzahl der Messergebnisse verwendet werden. Wo dies nicht möglich ist, wird explizit auf die kubische Anisotropie eingegangen.

Betrachtet man ein Teilchen mit uniaxialer Anisotropie, so lässt sich die Anisotropieenergie phänomenologisch durch die Reihenentwicklung

$$E_A = K_1 V \sin^2(\theta - \phi) + K_2 V \sin^4(\theta - \phi) + \dots \quad (2.8)$$

beschreiben (vgl. z.B. [20, 25]). V steht für das Volumen des Partikels, der Winkel $(\theta - \phi)$ stellt den Winkel zwischen der Magnetisierungsrichtung und der leichten Achse des Teilchens dar (siehe Abbildung 2.5). Bei den Koeffizienten K_1 und K_2 handelt es sich um die experimentell zu ermittelnden Anisotropiekonstanten erster bzw. zweiter Ordnung. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass K_2 vernachlässigbar klein ist. Dies führt unter der Bedingung $K_1 > 0$ dazu, dass sich die Magnetisierung bevorzugt entlang der Anisotropieachse ausrichtet. Umgekehrt

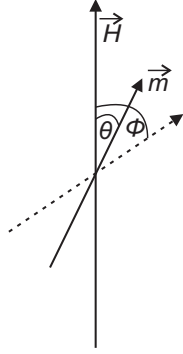


Abbildung 2.5: Die Zeichnung verdeutlicht für ein uniaxiales Teilchen die Orientierung des Felds \vec{H} , magnetischen Moments \vec{m} und der Anisotropieachse (gestrichelter Pfeil) relativ zueinander. Dabei bezeichnet θ den Winkel zwischen Feld und Moment und ϕ den Winkel zwischen Feld und Anisotropieachse.

führt $K_1 < 0$ dazu, dass sich die Magnetisierung innerhalb einer leichten Ebene senkrecht zur Anisotropieachse orientiert.

Für ein Ensemble kleiner, nicht wechselwirkender, formanisotroper Partikel haben Stoner und Wohlfarth 1948 [26] ein Modell entwickelt, mit dessen Hilfe sich das Magnetisierungsverhalten vorhersagen lässt. Da Gleichung 2.8 allgemein für Teilchen mit uniaxialer Anisotropie anwendbar ist, kann dieses Modell ohne weiteres auf Partikel mit magnetokristalliner uniaxialer Anisotropie übertragen werden [25]. Im Rahmen des Stoner-Wohlfarth-Modells ergibt sich mit den Gleichungen 2.7 und 2.8 die magnetische Energie E_{SW} im Feld zu:

$$E_{SW} = K_1 V \sin^2(\theta - \phi) - \mu_0 m H \cos \theta. \quad (2.9)$$

Wie man in Abbildung 2.5 erkennen kann, handelt es sich bei ϕ um den Winkel zwischen magnetischem Feld und Anisotropieachse, während θ den Winkel zwischen angelegtem Magnetfeld und der Richtung des magnetischen Moments darstellt. In den Analysen von Stoner und Wohlfarth wurde über die trigonometrische Identität $\sin^2(\alpha) = \frac{1}{2}(1 - \cos(2\alpha))$ und eine Neudefinition des Energienullpunkts die reduzierte Energie η eingeführt. Diese ergibt sich aus Gleichung 2.9 zu:

$$\eta = \frac{E_{SW}}{2K_1 V} + konst = -\frac{\cos[2(\theta - \phi)]}{4} - h \cos \theta \quad (2.10)$$

mit dem reduzierten Feld

$$h = \frac{\mu_0 M_B H}{2K_1}. \quad (2.11)$$

Für gegebene Werte von ϕ und h stellt sich der Winkel θ zwischen Feld und Magnetisierung so ein, dass die Energie minimiert wird. Demzufolge muss die Gleichung

$$\frac{\partial \eta}{\partial \theta} = \frac{1}{2} \sin[2(\theta - \phi)] + h \sin \theta = 0 \quad (2.12)$$

gelöst sowie die Bedingung

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial \theta^2} = \cos[2(\theta - \phi)] + h \cos \theta > 0 \quad (2.13)$$

erfüllt werden. Aus solchen Betrachtungen lassen sich für die beiden Extremfälle $\phi = 0$ und $\phi = \pi/2$ analytisch die Werte für die reduzierte Remanenz $M_R/M_S = m_R/m_S$ und die reduzierte Koerzitivfeldstärke h_C und damit das Magnetisierungsverhalten bestimmen. Für $\phi = 0$ ergeben sich sowohl m_R/m_S als auch h_C zu 1, woraus eine rechteckige Hysterese resultiert. In dem anderen Extremfall $\phi = \pi/2$ erhält man für die beiden charakteristischen Größen den Wert Null, was ein nichthysteretisches Magnetisierungsverhalten bedeutet. Neben den Daten für die beiden Extremfälle wurde auch für andere Orientierungen der Anisotropieachse der Magnetisierungsverlauf numerisch ermittelt. In Abbildung 2.6 sind die entsprechenden Ergebnisse für ausgewählte Winkel aus [26] gezeigt. Neben dem Fall, dass alle Anisotropieachsen eines Teilchenensembles gleich orientiert sind, wurde von Stoner und Wohlfarth auch die Möglichkeit betrachtet, dass die Anisotropieachsen des Ensembles statistisch isotrop ausgerichtet sind. Diese Betrachtungen führten zu Werten für die reduzierte Remanenz $m_R/m_S = 0,5$ und zu einer reduzierten Koerzitivfeldstärke von $h_C = 0,479$.

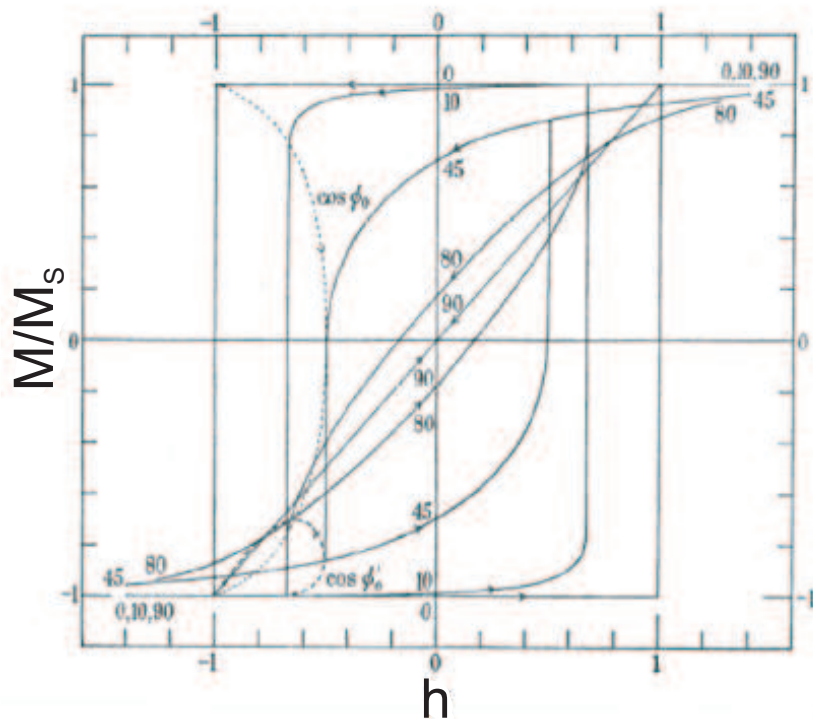


Abbildung 2.6: Nach [26] ergibt sich je nach Winkel ϕ zwischen den Anisotropieachsen und dem angelegten Feld die dargestellte Abhängigkeit der reduzierten Magnetisierung vom reduzierten Feld. Gezeigt sind die Werte für $\phi = 0^\circ, 10^\circ, 45^\circ, 80^\circ$ und 90° .

2.1.2 Teilchen mit kubischer Anisotropie

Für Partikel mit kubischer Anisotropie (z.B. CoFe_2O_4) ergibt sich der folgende phänomenologische Ausdruck für die Anisotropieenergie [20, 25]:

$$E_A = K_1 V (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 V \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2. \quad (2.14)$$

K_1 bzw. K_2 repräsentieren die kubischen Anisotropiekonstanten erster respektive zweiter Ordnung. Die verschiedenen α_i stehen für die Projektion des magnetischen Moments auf die jeweiligen Anisotropieachsen 1, 2 oder 3. Wie man Abbildung 2.7 entnehmen kann, ergeben sich

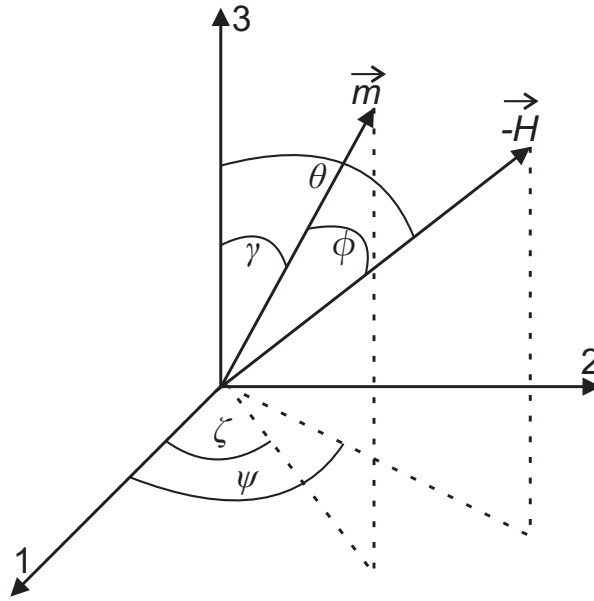


Abbildung 2.7: Die schematische Darstellung der Anordnung des magnetischen Moments eines Partikels mit kubischer Anisotropie relativ zum angelegten Feld und den leichten Achsen (1, 2 und 3).

diese zu:

$$\alpha_1 = \sin \gamma \cos \zeta \quad (2.15)$$

$$\alpha_2 = \sin \gamma \sin \zeta \quad (2.16)$$

$$\alpha_3 = \cos \gamma. \quad (2.17)$$

Betrachtet man $K_1 > 0$ so entsprechen die möglichen Vorzugsrichtungen des magnetischen Moments den Kanten eines Würfels, wohingegen sich das Moment für $K_1 < 0$ bevorzugt entlang der Raumdiagonalen orientiert.

Vergleichbar zum Modell von Stoner und Wohlfarth für ein Ensemble uniaxialer Teilchen wurden numerische Berechnungen bezüglich des Magnetisierungsverhaltens kubisch anisotroper Partikel durchgeführt (z.B.: [29–32]). Dabei wird von einem wechselwirkungsfreien Ensemble kubischer Partikel mit vernachlässigbarer Konstante K_2 im homogenen Magnetfeld ausgegangen, deren Anisotropieachsen relativ zum angelegten Feld statistisch verteilt sind. Die Energie

im Feld ergibt sich mit Abbildung 2.7 sowie den Gleichungen 2.7 und 2.14 nach [31] gemäß:

$$E = K_1 V (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) - \mu_0 m H \cos \phi. \quad (2.18)$$

Bei ϕ handelt es sich um den Winkel zwischen magnetischem Moment und Feld. Dessen Cosinus lässt sich gemäß Abbildung 2.7 wie folgt ausdrücken:

$$\cos \phi = \cos \gamma \cos \theta + \sin \gamma \sin \theta \cos (\zeta - \psi). \quad (2.19)$$

Setzt man die Gleichungen 2.15 bis 2.17 und 2.19 in Gleichung 2.18 ein, so ergibt sich die reduzierte Energie η zu

$$\eta = \frac{E}{2|K_1|V} = \frac{K_1}{2|K_1|} \left[\sin^2 \gamma - \sin^4 \gamma \left(1 - \frac{1}{4} \sin^2 2\zeta \right) \right] + h [\cos \gamma \cos \theta + \sin \gamma \sin \theta \cos (\zeta - \psi)] \quad (2.20)$$

mit dem reduzierten Feld

$$h = \frac{\mu_0 M_S H}{2|K_1|}. \quad (2.21)$$

Sucht man für verschiedene reduzierte Felder und Orientierungen der Anisotropieachsen relativ zum Feld in Abhängigkeit von γ und ζ die Minima von Gleichung 2.20, so kann man das Magnetisierungsverhalten eines Teilchenensembles numerisch ermitteln. Insbesondere wurde diesbezüglich eine statistische Orientierung der Anisotropieachsen relativ zum Feld untersucht [29, 30]. Dabei ergab sich für $K_1 > 0$ eine reduzierte Remanenz von 0,831 und eine reduzierte Koerzitivfeldstärke von 0,321. Für $K_1 < 0$ wurde $m_R/m_S = 0,866$ und $h_C = 0,189$ berechnet (siehe Tabelle 2.2).

2.1.3 Formanisotropie

Im Folgenden wird eine Methode entsprechend dem Stoner-Wohlfarth-Modell [26] zur Bestimmung der Formanisotropiekonstanten in kurzen Zügen vorgestellt. Die dargestellten Betrachtungen basieren im Wesentlichen auf [25] und [27].

Mit Hilfe der magnetostatischen Selbstenergie kann man die Formanisotropiekonstante K_{FA} für rotationssymmetrische Teilchen zu

$$K_{FA} = \frac{1}{4} \mu_0 M_S^2 (3D_{\parallel} - 1) \quad (2.22)$$

herleiten. Geht man neben der Rotationssymmetrie noch davon aus, dass das Teilchen im Innern konstant magnetisiert ist, kann man den Entmagnetisierungsfaktor parallel zur Symmetrieachse D_{\parallel} für einen prolaten Rotationsellipsoiden bestimmen. Nach [33] ergibt sich D_{\parallel} für das Stoner-Wohlfarth-Modell in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis n zu:

$$D_{\parallel} = \frac{1}{n^2 - 1} \left[\frac{n}{2(n^2 - 1)^{1/2}} \cdot \ln \left(\frac{n + (n^2 - 1)^{1/2}}{n - (n^2 - 1)^{1/2}} \right) - 1 \right]. \quad (2.23)$$

Setzt man 2.23 in 2.22 ein, kann man für prolate Rotationsellipsoide die Formanisotropiekonstante als Funktion des Aspektverhältnisses berechnen. In Abbildung 2.8 ist diese Abhängigkeit für Kobaltferrit mit $M_S = 450 \text{ emu/cm}^3$ [20] dargestellt. Es zeigt sich, dass selbst bei sehr großen Aspektverhältnissen die Kristallanisotropiekonstante von CoFe_2O_4 ($1,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ [20]) deutlich größer ist als die zu erwartende Formanisotropiekonstante.

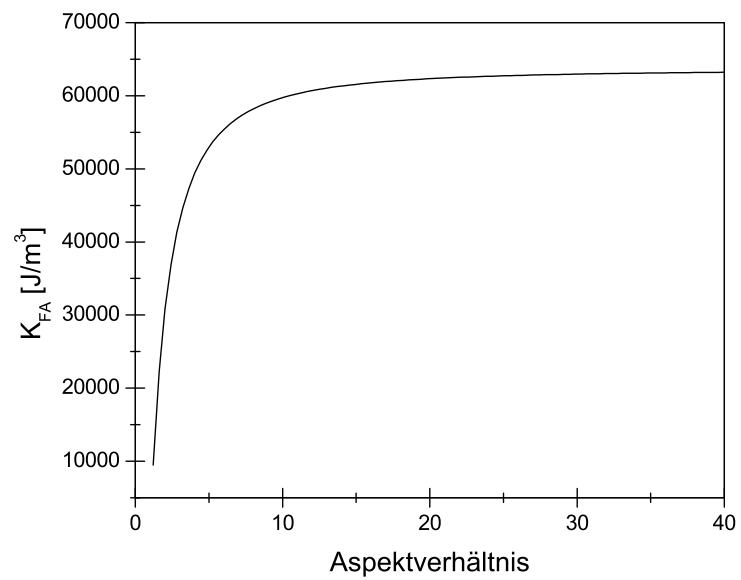


Abbildung 2.8: Gezeigt ist die berechnete Abhängigkeit der Formanisotropiekonstanten vom Aspektverhältnis für Kobaltferrit mit $M_S = 450 \text{ emu/cm}^3$ [20]. Selbst für große Aspektverhältnisse ist die Formanisotropiekonstante kleiner als die Kristallanisotropiekonstante des Kobaltferrits von $1,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ [20].

	m_R/m_S	h_C
uniaxial	0,5	0,479
kubisch $K_1 > 0$	0,831	0,321
kubisch $K_1 < 0$	0,866	0,189

Tabelle 2.2: Übersicht über die zu erwartenden Werte von reduzierter Remanenz und reduzierter Koerzitivfeldstärke für ein ideales statistisch isotropes Ensemble von Eindomänenpartikeln mit uniaxialer bzw. kubischer Anisotropie (vgl. [30]).

2.1.4 Abweichungen vom theoretischen Magnetisierungsverhalten eines Teilchenensembles in realen Systemen

Für ein Ensemble magnetischer Eindomänenteilchen, deren Anisotropieachsen relativ zum Feld statistisch orientiert sind, ergeben sich unter idealisierten Annahmen, also unter Vernachlässigung von Temperatur-, Teilchengrößenverteilungs-, Oberflächen- und Wechselwirkungseffekten etc., die in Tabelle 2.2 für uniaxiale und kubische Anisotropie zusammengestellten Werte für die reduzierte Remanenz m_R/m_S und die reduzierte Koerzitivfeldstärke $h_C = M_S H_C / 2K_1$. In Abgrenzung zu diesen idealen Werten müssen in realen Systemen u.a. die oben genannten, bisher vernachlässigten Einflussfaktoren berücksichtigt werden. Diese Größen führen für Systeme mit uniaxialer und kubischer Anisotropie zu qualitativ gleichen Abweichungen von den in Tabelle 2.2 zusammengefassten Daten. Die folgenden Beschreibungen basieren im Wesentlichen auf den Arbeiten [19, 23, 24, 31, 32, 34–40].

Zunächst ist der Fokus auf den Temperatureinfluss gerichtet, welcher zu einer drastischen Änderung des in den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.2 beschriebenen Magnetisierungsverhaltens magnetisch anisotroper Partikel führt. Wie bereits 1955 von Néel [18] beschrieben, führt eine thermische Anregung der Energie $k_B T$ zu einer Aktivierung der magnetischen Momente. Dies führt dazu, dass die Magnetisierung die Energiebarriere zwischen verschiedenen Vorzugsrichtungen spontan überspringen kann, sofern die Temperatur hinreichend hoch ist. Unter dieser Voraussetzung verhält sich ein Ensemble anisotroper Eindomänenteilchen superparamagnetisch und das Magnetisierungsverhalten lässt sich gemäß Gleichung 2.3 beschreiben. Ob das Magnetisierungsverhalten eines Teilchens superparamagnetisch oder hysteretisch ist, lässt sich an Hand der Néelschen Relaxationszeit τ_N abschätzen. Diese ist von der Form:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (2.24)$$

Bei τ_0 handelt es sich um eine Zeitkonstante, die zwischen 10^{-9} s und 10^{-10} s liegt, während ΔE für die zu überwindende Energiebarriere steht. Mit steigender Temperatur wird die Relaxationszeit immer kleiner und unterschreitet ggf. die Messzeit. Kommt es dazu, so verhält sich das System superparamagnetisch; ist jedoch τ_N größer als die Messzeit, so wird eine Hysterese beobachtet. Die Temperatur, bei der dieser Übergang stattfindet, wird als Blockingtemperatur T_B bezeichnet. Ist folglich die Temperatur des Systems geringer als T_B , so zeigt das Material ferromagnetisches Verhalten. Ist die Temperatur jedoch größer als T_B , so beobachtet man Superparamagnetismus. Für magnetisch anisotrope Partikel ergibt sich die Energiebarriere in

Material	d [nm]	τ [s]
Kobalt	8,8	$6 \cdot 10^5$
	7,2	0,1
Eisen	28	$1,5 \cdot 10^5$
	23	0,07
CoFe ₂ O ₄	11,2	$1 \cdot 10^5$
	9	0,02

Tabelle 2.3: Aufgeführt sind die Relaxationszeiten, welche sich für sphärische Kobalt-, Eisen bzw. Kobaltferritpartikel für verschiedene Durchmesser aus den Gleichungen 2.24 und 2.25 bei Raumtemperatur ergeben. Die Werte Kobalt und Eisen sind aus [25] entnommen. Die Daten für CoFe₂O₄ wurden für $K = 1,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ [20], $T = 300 \text{ K}$ und $\tau_0 = 10^{-9} \text{ s}$ bestimmt.

guter Näherung zu:

$$\Delta E = KV \quad (2.25)$$

also dem Produkt aus Anisotropiekonstante K und Volumen V . Betrachtet man diesen Ausdruck für die Anisotropieenergie, so wird deutlich, dass das Magnetisierungsverhalten neben der Temperatur sowohl vom Material als auch ganz erheblich von der Größe der Partikel abhängt. Dies wird anhand der Daten für Kobalt, Eisen (beides aus [25]) und Kobaltferrit in Tabelle 2.3 sowie der, in Abbildung 2.9 gezeigten, Größenabhängigkeit der Néelschen Relaxationszeit von Kobaltferrit veranschaulicht. Insbesondere zeigen diese Werte, dass bereits kleine Variationen der Teilchengröße, bedingt durch den exponentiellen Zusammenhang zwischen Néelscher Relaxationszeit und Teilchengröße, zu dramatischen Änderungen um mehrere Zehnerpotenzen der Relaxationszeit und damit des magnetischen Verhaltens führen.

Betrachtet man ein monodisperses Teilchensystem, so ist zu erwarten, dass die Koerzitivfeldstärke mit steigender Temperatur immer kleiner wird, bis die Blockingtemperatur des Systems erreicht ist und H_C gleich 0 ist. Zu diesem Verhalten kommt es, da durch die steigende thermische Anregung die noch zu überwindende Energiedifferenz geringer wird, was folglich bei einem geringeren Feld möglich ist. Die reduzierte Remanenz hingegen bleibt bis zum Übergang zum Superparamagnetismus konstant [31].

Im Folgenden wird ein System mit einer Teilchengrößenverteilung betrachtet, welche durch einen Median d_0 und eine Breite σ charakterisiert ist. Geht man z.B. von der häufig verwendeten Lognormalverteilung aus, so ergibt sich für den Teilchendurchmesser d die Verteilungsfunktion $g(d)$ wie folgt:

$$g(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d \ln \sigma} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(d/d_0)}{\ln \sigma} \right)^2 \right]. \quad (2.26)$$

Der typische Verlauf einer Lognormalverteilung ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Für ein solches System stellt man fest, dass die Koerzitivfeldstärke und die reduzierte Remanenz bei konstanter Temperatur mit steigendem mittlerem Durchmesser zunehmen. Dies lässt sich damit begründen, dass es durch die Teilchengrößenverteilung auch eine Verteilungsfunktion

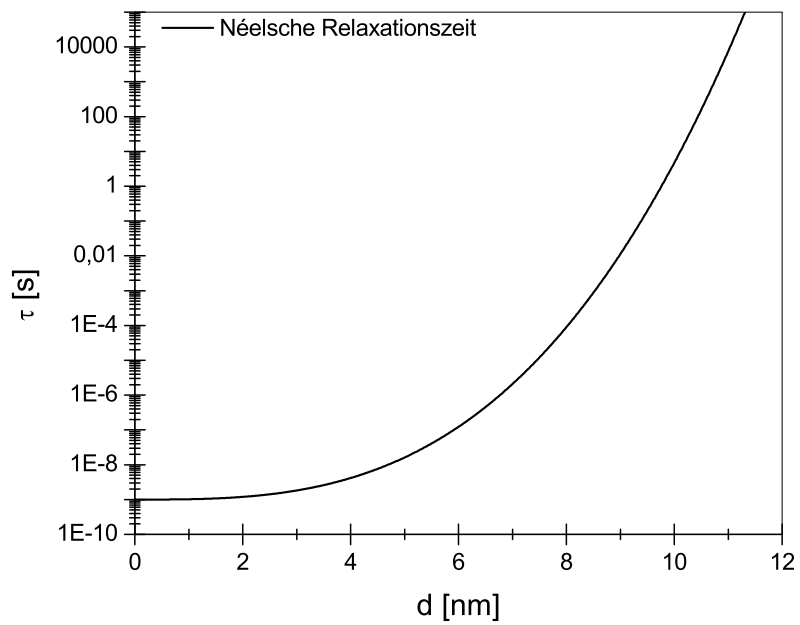


Abbildung 2.9: Gezeigt ist die Partikelgrößenabhängigkeit der Néelschen Relaxationszeit. Diese wurden für Kobaltferrit ($K = 180 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3}$ [20], 300 K) in einem Glycerin-Wasser-Gemisch (90 wt.% Glycerin, $\eta = 218$ mPas [41]) berechnet.

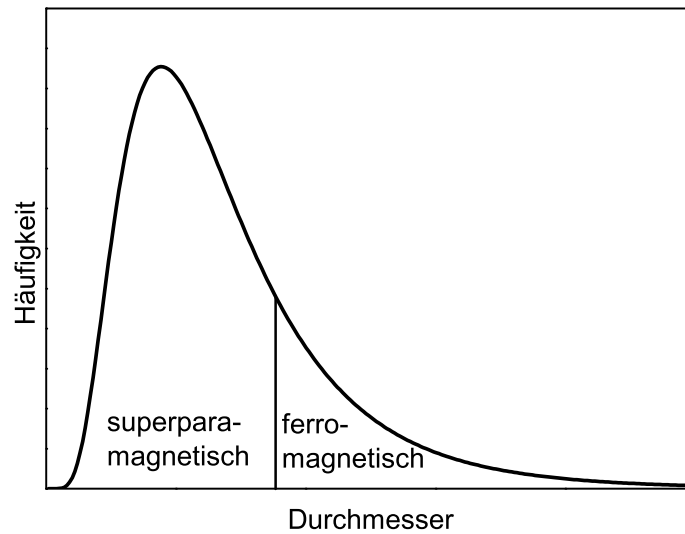


Abbildung 2.10: Der typische Verlauf einer lognormalen Teilchengrößenverteilung legt nahe, dass für eine gegebene Temperatur $T > 0$ sowohl superparamagnetische als auch ferromagnetische Partikel in einem polydispersen Teilchenensemble koexistieren können.

hinsichtlich der Blockingtemperatur und damit unterschiedliche Anteile an superparamagnetischen und ferromagnetischen Teilchen gibt [31, 35, 37]. Wird also d_0 bei fester Temperatur kleiner, so steigt der Anteil an superparamagnetischen Partikeln. Außerdem wird mit größer werdendem σ die reduzierte Remanenz kleiner, falls d_0 groß ist, da in diesem Fall mit breiter werdender Verteilung der Anteil kleiner Teilchen steigt. Im Fall, dass d_0 klein ist, nimmt m_R/m_S mit wachsendem σ zu. Für H_C wird von einem in erster Linie ansteigenden Verhalten mit größer werdendem σ berichtet [31, 37].

Bezüglich des Einflusses von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sind direkte Vorhersagen nur schwer möglich. Insbesondere für die Koerzitivfeldstärke werden sowohl ansteigende als auch abfallende Werte gezeigt. Für die reduzierte Remanenz hingegen wird stets von einer Abnahme des Wertes im Vergleich zum theoretischen Wert ausgegangen. Dies wird u.a. auf, durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung entstehende, „flux closure“-Strukturen zurückgeführt [19, 34–36, 38, 40].

Neben diesen Einflüssen können zusätzlich noch Oberflächeneffekte, bedingt durch das hohe Flächen- zu Volumenverhältnis nanoskopischer Systeme, zu Abweichungen von den in Tabelle 2.2 zusammengestellten Werten führen. Davies et al. berichten z.B. von einer Verringerung der reduzierten Remanenz [39]. Der Einfluss von Oberflächeneffekten auf das effektive Anisotropieverhalten eines magnetischen Nanoteilchens ist aus der Literatur bekannt, jedoch stark vom jeweiligen Spezialfall abhängig [24, 25].

Da sich die beschriebenen Einflussfaktoren in einem realen System zusätzlich überlagern können, handelt es sich bei den dargestellten Effekten lediglich um ein tendenzielles Verhalten der charakteristischen Größen. Im Folgenden wird eine Methode vorgestellt, anhand derer es möglich ist, die Ursache für Abweichungen von einem idealen Stoner-Wohlfarth-System (vgl. Abschnitt 2.1.1) qualitativ zu ermitteln.

2.1.5 Remanenzverhalten

Abweichungen vom Verhalten eines idealisierten Stoner-Wohlfarth-Systems können mit Hilfe von Remanenzkurven analysiert werden [35, 36, 40, 42]. Hierbei unterscheidet man zwei Arten von Remanenzkurven. Die Erste erhält man dadurch, dass bei konstanter Temperatur die zuvor vollständig entmagnetisierte Probe einem Feld H ausgesetzt ist und dann $m_R(H)$ ermittelt wird. Anschließend wird dies mit größer werdendem Feld sukzessive wiederholt, bis die maximal mögliche Remanenz $m_R(\infty)$ erreicht ist.

Ausgehend von diesem Zustand wird die DC-Entmagnetisierungsremanenz m_D betrachtet. Diese wird ermittelt, indem ein Feld H in die entgegengesetzte Richtung angelegt wird, dessen Betrag ebenfalls sukzessive erhöht wird, bis $m_D(H) = -m_R(\infty)$ erreicht ist. Nach Wohlfarth [40] besteht für ein isotropes Stoner-Wohlfarth-Ensemble zwischen den Größen $m_R(H)$, $m_D(H)$ und $m_R(\infty)$ die Beziehung:

$$m_D(H) = m_R(\infty) - 2m_R(H). \quad (2.27)$$

Bereits in [40] wird darauf hingewiesen, dass verschiedene Effekte – wie z.B. Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung, thermische Aktivierung oder nichtuniaxiale Anisotropie – Abweichungen von dieser Relation verursachen. Um solche Einflüsse zu untersuchen, normiert man Gleichung 2.27 auf $m_R(\infty)$. Daraus ergibt sich:

$$m'_D(H) = 1 - 2m'_R(H) \quad (2.28)$$

mit $m'_R(H) = m_R(H)/m_R(\infty)$ bzw. $m'_D(H) = m_D(H)/m_R(\infty)$. Ein Auftrag von $m'_D(H)$ gegen $m'_R(H)$ [42] wird in der Literatur als Henkelplot bezeichnet. Für ein ideales Stoner-Wohlfarth-Ensemble ergibt sich aus einer solchen Auftragung eine Gerade mit x- und y-Achsenabschnitt von jeweils eins.

Die im Folgenden vorgestellten Zusammenhänge zwischen Abweichungen in Henkelplots vom idealen Stoner-Wohlfarth-Verhalten und deren Ursachen beziehen sich im Wesentlichen auf Monte-Carlo-Simulationen von García-Otero et al. [36]. Insbesondere wird in dieser Arbeit auf die Auswirkungen kubischer Anisotropie eingegangen. Die vier gezeigten Graphen stammen ebenfalls aus [36]. Die Größe $t = k_B T / 2KV$ repräsentiert die reduzierte Temperatur. Zunächst wird der Einfluss der Temperatur auf den Henkelplot eines uniaxialen Teilchenensembles behandelt. Wie man Abbildung 2.11(links) entnehmen kann, muss die Temperatur über die Blockingtemperatur ($t \approx 0,05$ für $k > 0$) ansteigen, bis eine Abweichung vom linearen Verlauf des Henkelplots zu beobachten ist. Wenn jedoch die Néelsche Relaxation dominant wird, was durch einen im Vergleich zur Theorie deutlich reduzierten Wert (ca. 50%) von $m_R(\infty)$ nahegelegt wird, so erwartet man statt des linearen einen linksgekrümmten Verlauf des Henkelplots unterhalb der Idealgeraden.

Betrachtet man den Einfluss von Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen bei niedriger Temperatur, so zeigt Abbildung 2.11(rechts), dass diese ebenfalls zu einer Linkskrümmung des Henkelplots führen.

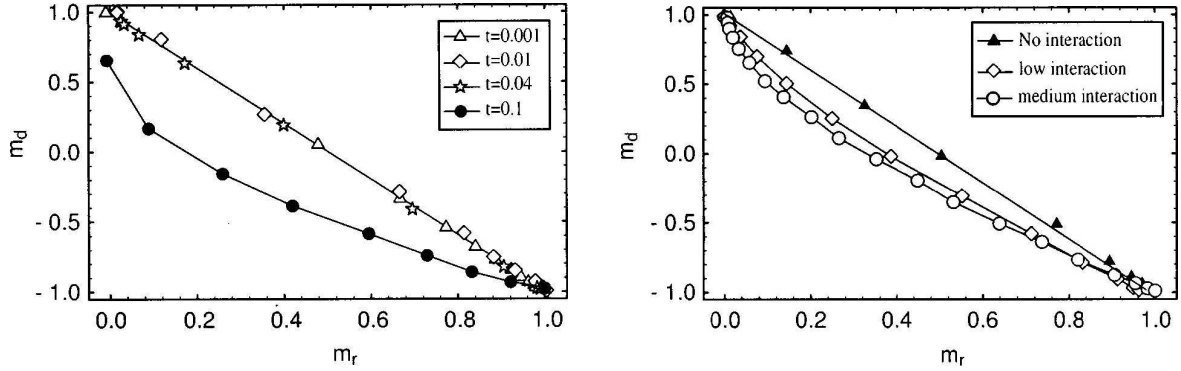


Abbildung 2.11: Links ist der Temperatureinfluss auf den Verlauf des Remanenzverhaltens eines Systems mit uniaxialer Anisotropie zu sehen. Rechts ist der Einfluss von Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen für die reduzierte Temperatur $t = 0,0001$ zu sehen. Die beiden Graphen sind [36] entnommen.

Für ein System mit kubischer Anisotropie ist bei niedrigen Temperaturen, wie man Abbildung 2.12(links) entnehmen kann, eine Rechtskrümmung des Henkelplots zu beobachten. Wenn die Temperatur hinreichend hoch ist, geht die Rechtskrümmung in eine Linkskrümmung über. Für niedrige Temperaturen ist in Abbildung 2.12(rechts) der Einfluss von Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen in einem kubischen System dargestellt. Es zeigt sich, dass dieser mit zunehmender Stärke der Wechselwirkung ebenfalls zu einem Übergang von einer Rechts- zu einer Linkskrümmung führt. Die hier dargestellten Resultate der Monte-Carlo-Simulationen von García-Otero et al. [36] eröffnen die Möglichkeit, Henkelplots auch für Systeme mit kubischer

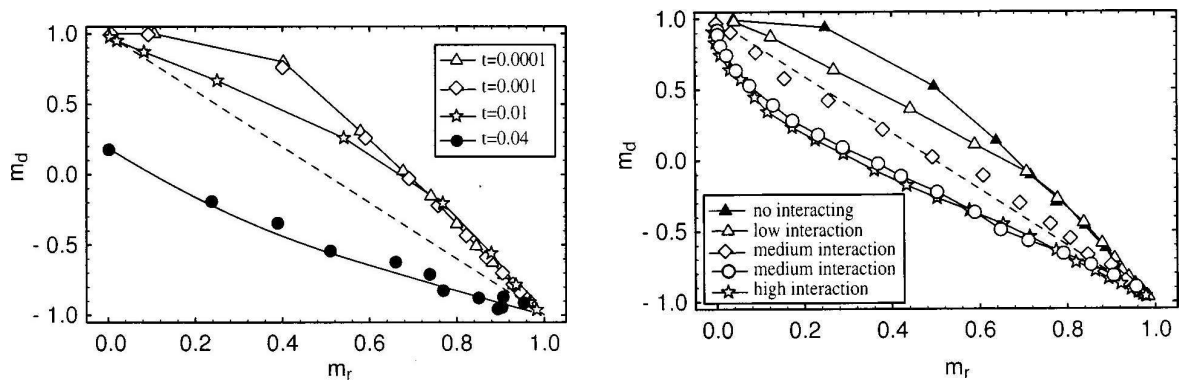


Abbildung 2.12: Links sind die Ergebnisse von Monte-Carlo-Simulationen für ein kubisch anisotropes Teilchenensemble in Abhängigkeit von der Temperatur zu sehen. Rechts ist der Einfluss von Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen auf das Remanenzverhalten für eine reduzierte Temperatur von 0,0001 gezeigt. Die Bilder stammen aus [36].

Anisotropie zu nutzen, um bei hinreichend niedrigen Temperaturen qualitative Rückschlüsse auf Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen zu ziehen.

Mit den hier beschriebenen magnetischen Eigenschaften kleiner Partikel als Basis wird im folgenden Abschnitt auf die magnetischen Eigenschaften von Ferrofluiden als spezielles System magnetischer Eindomänenteilchen, die in einer fluiden Matrix dispergiert sind, eingegangen.

2.2 Ferrofluide

Unter einem Ferrofluid versteht man eine kolloidale Suspension magnetischer Nanopartikel in einer fluiden Matrix. Im Allgemeinen handelt es sich bei den in der Trägerflüssigkeit dispergierten magnetischen Partikeln um Eindomänenteilchen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 3 nm bis 15 nm. Neben ferromagnetischen Materialien wie Eisen oder Kobalt werden vor allem ferrimagnetische Eisenoxide (Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oder Magnetit $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$) bzw. Mischoxide (z.B. Kobaltferrit CoFe_2O_4 oder Zinkferrit ZnFe_2O_4) als magnetische Materialien eingesetzt. Das Spektrum der Trägerflüssigkeiten reicht u.a. von Wasser über verschiedene Alkane hin zu diversen Ölen. Für die in den Abschnitten 4 und 5 vorgestellten Resultate wurde ein Ferrofluid verwendet, dessen magnetische Phase aus CoFe_2O_4 -Partikeln besteht, die in einem Wasser-Glyzerin-Gemisch dispergiert sind. Um Agglomeration und damit auch Sedimentation der Partikel zu vermeiden, werden diese meist elektrostatisch oder sterisch gegen van der Waals- und magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen stabilisiert. Zur sterischen Stabilisierung werden die Teilchen z.B. mit Polymeren oder organischen Verbindungen beschichtet. Der schematische Aufbau eines Ferrofluids ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass es praktisch keine Sedimentation bzw. keinen Konzentrationsgradienten der Teilchen innerhalb der Flüssigkeit gibt [43–45].

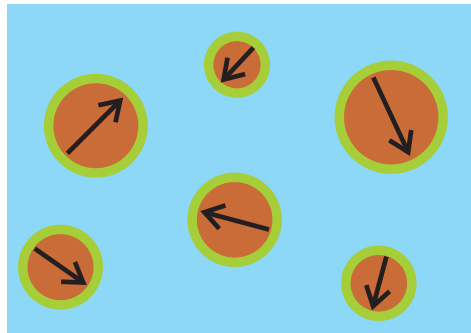


Abbildung 2.13: Die schematische Darstellung eines Ferrofluids zeigt die in einer Trägerflüssigkeit dispergierten magnetischen Nanopartikel mit einer Beschichtung zur sterischen Stabilisierung.

2.2.1 Magnetisches Verhalten bei Raumtemperatur

Das magnetische Verhalten von Ferrofluiden kann im Idealfall durch die in Gleichung 2.3 vorgestellte und in Abbildung 2.3 gezeigte Langevinfunktion beschrieben werden. Setzt man insbesondere Gleichung 2.6 in Gleichung 2.5 ein, so ergibt sich das Argument der Langevinfunktion

zu

$$x = \frac{\mu_0 M_B V H}{k_B T}. \quad (2.29)$$

Diese Beziehung wird häufig dazu genutzt, das magnetische Volumen der dispergierten Partikel zu ermitteln. Unter der Annahme, dass es sich um sphärische Teilchen handelt, kann man über $V = \frac{1}{6}\pi d^3$ den Durchmesser d bestimmen. Der Einfluss der Teilchengröße auf die theoretische Magnetisierungskurve ist in Abbildung 2.14 für CoFe_2O_4 -Teilchen mit $d = 6 \text{ nm}$ und $d = 10 \text{ nm}$ illustriert. Des Weiteren zeigt Abbildung 2.14 einen Plot für ein Teilchenensemble,

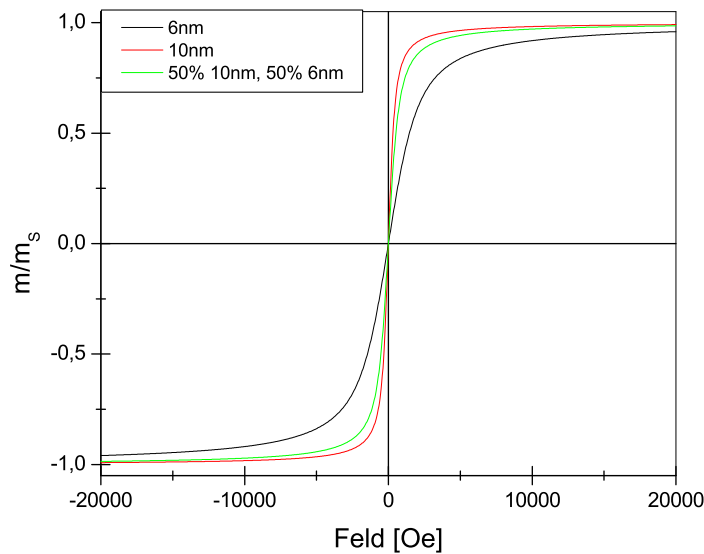


Abbildung 2.14: Die Magnetisierungskurven sind unter der Annahme sphärischer CoFe_2O_4 -Partikel für Teilchendurchmesser von 6 nm (schwarz) bzw. 10 nm (rot) sowie für ein Ensemble, welches zu gleichen Volumenanteilen aus 6 nm und 10 nm großen Partikeln besteht (grün), berechnet.

welches zu je 50 vol.% aus Partikeln mit $d = 6 \text{ nm}$ und $d = 10 \text{ nm}$ besteht. Dies legt den Schluss nahe, dass man eine gemessene superparamagnetische Magnetisierungskurve auch dazu nutzen kann, die in einem realen System meist vorhandene Teilchengrößenverteilung zu ermitteln. Zur Beschreibung der Verteilung des verwendeten Ferrofluids bietet sich, wie transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (Abschnitt 4.1.1) zeigten, eine Lognormalverteilung an. Bei einem System mit Teilchengrößenverteilung stellt sich allerdings die Frage, warum keine Hysterese auftritt, falls es sich, wie in Abbildung 2.10 angedeutet, bei einem Teil der Partikel um ferromagnetische Teilchen handelt. Betrachtet man, wie in Abbildung 2.14 (schwarz) gezeigt, ein CoFe_2O_4 -Teilchen mit einem Durchmesser von 10 nm, so würde man anhand von Abbildung 2.9 und den Gleichungen 2.24 sowie 2.25 kein superparamagnetisches Verhalten erwarten. Allerdings wird bei Ferrofluiden auch für $KV \gg k_B T$ superparamagnetisches Ver-

halten beobachtet. Dies ist möglich, da bei Ferrofluiden neben der Néelschen die Brownsche Relaxation zum Tragen kommt [43]. Auch hier wird das magnetische Moment des Teilchens parallel zum angelegten homogenen Magnetfeld ausgerichtet. Allerdings ist im Fall der Brownschen Relaxation das magnetische Moment an eine leichte Achse des Partikels gekoppelt. Daher geht das Ausrichten des magnetischen Moments mit einer Rotation des gesamten Teilchens einher. Bei der Néelschen Relaxation hingegen richtet sich das magnetische Moment unabhängig von der Teilchenorientierung parallel zum Feld aus, sofern $KV \ll k_B T$. Der Unterschied zwischen Brownschem und Néelschem Relaxationsmechanismus ist in Abbildung 2.15 schematisch dargestellt. Die Relaxationszeit für den Brownschen Mechanismus ergibt sich nach [43] gemäß:

$$\tau_B = \frac{3V\eta}{k_B T}. \quad (2.30)$$

In dieser Gleichung steht V jedoch für das hydrodynamische Volumen des Teilchens und η für

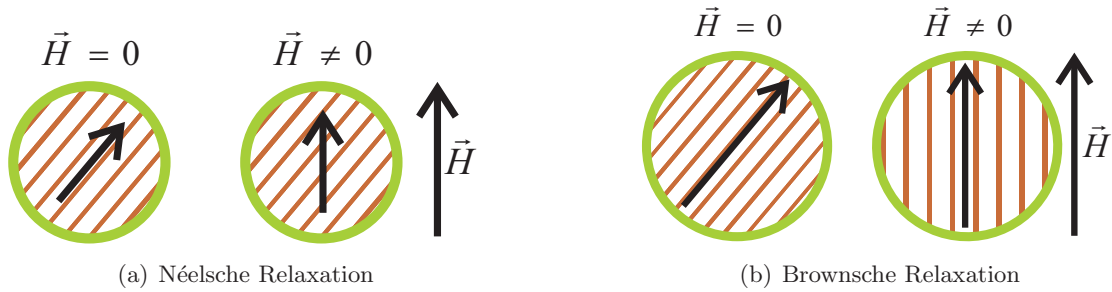


Abbildung 2.15: In Bild (a) ist der Néelsche Relaxationsmechanismus skizziert. Es wird deutlich, dass das magnetische Moment, unabhängig vom Partikel, dem angelegten Feld folgen kann. Bei dem in (b) gezeigten Brownschen Relaxationsmechanismus ist das Moment an eine leichte Richtung des Partikels gekoppelt. Die Ausrichtung des Moments geht mit einer Rotation des ganzen Partikels im Trägerfluid einher.

die Viskosität des Trägerfluids. Das hydrodynamische Volumen setzt sich aus dem Volumen des magnetischen Kerns und der nichtmagnetischen Hülle zusammen. Der Einfluss dieser Hülle (vgl. Abbildung 2.13) wird jedoch, wenn nicht explizit erwähnt, im Folgenden vernachlässigt. Betrachtet man die Gleichungen 2.24 und 2.30, so fällt die unterschiedliche funktionale Abhängigkeit der jeweiligen Relaxationszeit vom Volumen des Partikels auf. Im Fall der Néelrelaxation besteht eine exponentielle Abhängigkeit zwischen der Relaxationszeit und dem Volumen ($\tau_N \propto \exp V$). Bei der Brownschen Relaxation hingegen sind die beiden Größen durch einen linearen Zusammenhang ($\tau_B \propto V$) miteinander verknüpft. Aus diesem Unterschied ergibt sich, dass es ein kritisches Volumen V_{krit} mit $\tau_N = \tau_B$ geben muss. Dementsprechend relaxiert das magnetische Moment kleiner Partikel ($V < V_{krit}$) über den Néelschen Mechanismus, wohingegen große Teilchen ($V > V_{krit}$) sich mittels Brownscher Relaxation parallel zum Feld ausrichten. Dies ist anhand von Abbildung 2.16 illustriert. Dort ist der jeweilige theoretische Verlauf der beiden Relaxationszeiten für CoFe_2O_4 in einer Wasser-Glyzerin-Mischung (90 wt.% Glyzerin, $\eta = 218 \text{ mPas}$ [41]) gegen den Teilchendurchmesser aufgetragen. Da für die Relaxation der magnetischen Momente der jeweils schnellere Mechanismus zum Tragen kommt, wird der bereits beschriebene Zusammenhang zwischen Teilchengröße und jeweiligem

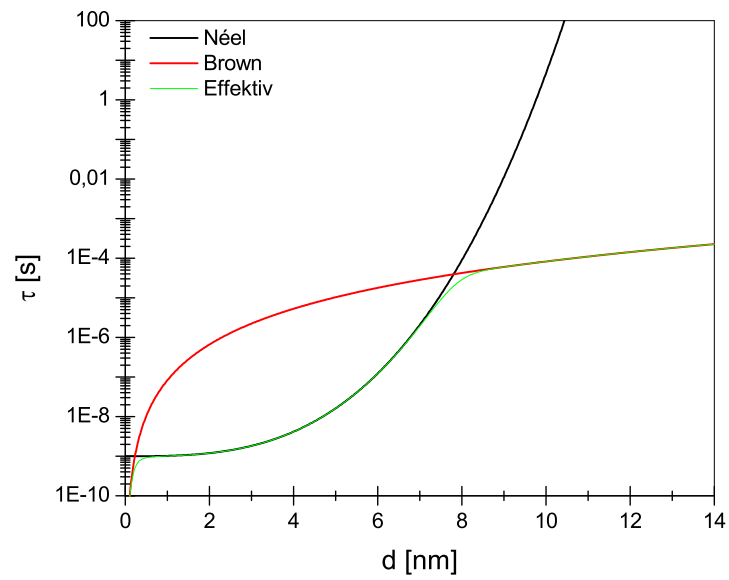


Abbildung 2.16: Gezeigt ist die Partikelgrößenabhängigkeit der Néelschen (schwarz), Brownschen (rot) sowie der effektiven Relaxationszeit (grün). Diese wurden für Kobaltferrit ($K = 180 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3}$ [20], 300 K) in einem Glycerin-Wasser-Gemisch (90 wt.% Glycerin, $\eta = 218 \text{ mPas}$ [41]) berechnet.

Relaxationsmechanismus offensichtlich. Da prinzipiell beide Relaxationsmechanismen zum Magnetisierungsprozess beitragen, ergibt sich eine effektive Relaxationszeit τ_{eff} [46]:

$$\tau_{eff} = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B}. \quad (2.31)$$

Wie auch Abbildung 2.16 zeigt, wird bei gegebener Partikelgröße die effektive Relaxationszeit vom jeweils schnelleren Mechanismus dominiert.

Folglich existiert in einem Teilchenensemble mit einer breiten Teilchengrößenverteilung, wie in Abbildung 2.17 angedeutet, sowohl eine Néelsch als auch eine Brownsch relaxierende Teilchenfraktion. An dieser Stelle sein noch einmal betont, dass die ferromagnetischen Partikel

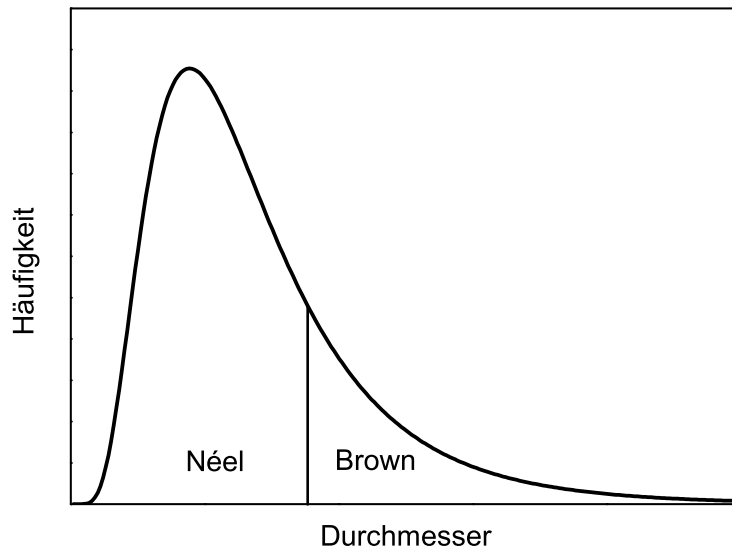


Abbildung 2.17: In einem realen Ferrofluid mit einer lognormal verteilten Teilchengrößenverteilung kann es zu einer Koexistenz von Néelsch und Brownsch relaxierenden Partikeln kommen.

nur wegen der Brownschen Relaxation in einer flüssigen Umgebung makroskopisch ein superparamagnetisches Verhalten zeigen. Daraus folgt auch, dass, wenn man die Wechselwirkung zwischen der Matrix und den magnetischen Partikeln im homogenen Feld untersuchen will, lediglich der Anteil an Brownschen Partikeln als Sonde dienen kann, da nur bei diesen Partikeln das magnetische Drehmoment

$$\vec{D}_{mag} = \mu_0 \vec{m} \times \vec{H} \quad (2.32)$$

auf das Teilchen selbst und dann auf die jeweilige Umgebung übertragen werden kann. Dies ist insbesondere für die im Anschluss diskutierte Temperaturabhängigkeit des Magnetisierungsverhaltens von Ferrofluiden, vor allem aber für das magnetische Verhalten von Ferrogelen von grundlegender Bedeutung. Denn nur bei einem Drehmomentübertrag auf die umgebende Matrix kann es z.B zu einer Deformation eines Ferrogels im homogenen Feld kommen. Umgekehrt

kann eine Einschränkung der Partikelrotation durch das Gelnetzwerk zu einer signifikanten Abweichung vom superparamagnetischen Magnetisierungsverhalten bei Raumtemperatur führen, sofern genügend ferromagnetische Teilchen in der magnetischen Phase vorliegen. Mögliche Rückschlüsse auf diesen Anteil lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von Ferrofluiden ziehen.

2.2.2 Temperaturabhängigkeit von Ferrofluiden

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von Ferrofluiden resultiert zum Einen aus dem magnetischen Verhalten der Einzelpartikel und zum Anderen aus den viskosen bzw. elastischen Eigenschaften der sie umgebenden Matrix. Im Folgenden wird zunächst die Temperaturabhängigkeit der Néelschen Relaxation betrachtet. Dann wird auf den Einfluss der Matrix bei tiefen Temperaturen – insbesondere auf den Brownsch relaxierenden Anteil des Systems – eingegangen. Schließlich werden Überlegungen angestellt, wie man mittels temperaturabhängiger Magnetisierungsmessungen qualitative Informationen bezüglich des gesamten Systems vor allem im Hinblick auf die Orientierung der Partikel extrahieren kann. Untersucht man die Néelsche Relaxation hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit, so erkennt man anhand der Gleichungen 2.24 und 2.25, dass die thermische Anregungsenergie $k_B T$ mit sinkender Temperatur stetig abnimmt. Dies hat zur Konsequenz, dass die Relaxationszeit stark zunimmt, was sich darauf zurückführen lässt, dass sich das magnetische Moment nicht mehr unabhängig von der magnetischen Anisotropierichtung bewegen kann. Der Anteil an Partikeln, die Néelsch relaxieren können, nimmt also mit sinkender Temperatur ab und der Anteil an Partikeln, welche sich ferromagnetisch verhalten, nimmt dementsprechend zu. Würden sich die Teilchen in einer von der Temperatur unabhängigen fluiden Matrix befinden, so würden Néelsch relaxierende Partikel mit abnehmender Temperatur zu Brownsch relaxierenden werden. Anhand von Abbildung 2.18 werden diese Überlegungen verdeutlicht. Dort sind für eine konstante Viskosität (Glyzerin-Wasser-Mischung, 90 wt.% Glyzerin, $\eta = 218$ mPas [41]) die Relaxationszeiten τ_N und τ_B für Teilchen mit $d = 6$ nm bzw. $d = 4$ nm gegen die Temperatur aufgetragen. Man kann deutlich erkennen, dass die Übergangstemperatur stark von der Teilchengröße abhängt. Bei einem 6 nm großen Teilchen liegt diese bei ca. 140 K wohingegen für ein 4 nm großes Teilchen dieser Übergang erst bei ca. 35 K zu erwarten ist. Demzufolge ist bei einem System mit einer Teilchengrößenverteilung auch eine Verteilung der Temperatur zu erwarten, bei welcher der Néelsche Relaxationsmechanismus unterdrückt wird und sich die Partikel ferromagnetisch verhalten. Mit Hilfe der Gleichungen 2.33 und 2.34, welche später im Text erläutert werden, wird dieses Verhalten dazu genutzt, den Anteil Néelsch relaxierender Partikel abzuschätzen.

Auch die Brownsche Relaxationszeit zeigt, wie man Abbildung 2.18 entnehmen kann, eine Abhängigkeit von der Temperatur, welche – bedingt durch das unterschiedliche Skalierungsverhalten der beiden Relaxationszeiten – aber deutlich geringer ist als im zuvor beschriebenen Fall der Néelschen Relaxation. In der Realität ist der Temperatureinfluss auf die Brownsche Relaxation, bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Matrix, deutlich größer als in Abbildung 2.18 dargestellt. Für die folgenden Betrachtungen ist jedoch ein noch viel stärkerer Effekt von Bedeutung, nämlich der Übergang von einer viskosen in eine hart-elastische Matrix beim Erstarren der Matrix bei Temperaturen kleiner

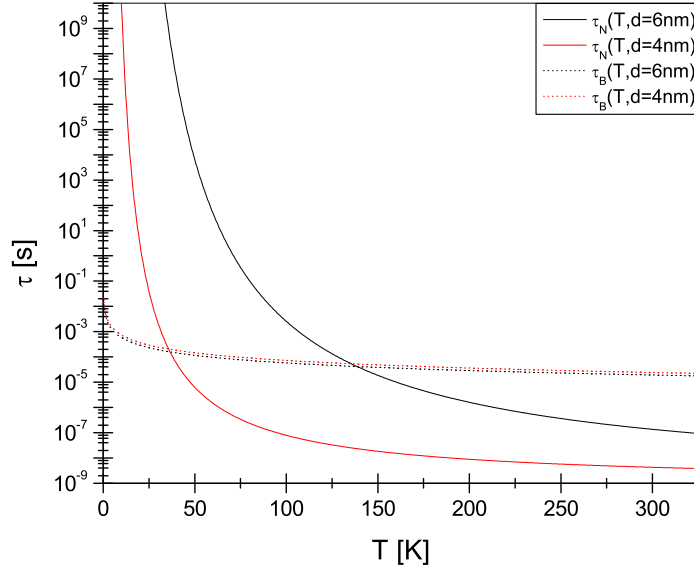


Abbildung 2.18: Die aufgetragene Temperaturabhängigkeit der beiden Relaxationszeiten beruht auf der Annahme, dass es sich um Kobaltferritteilchen ($K = 180 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3}$ [20]) handelt, welche in einer temperaturunabhängigen Glycerin-Wasser-Mischung (90 wt.% Glycerin, $\eta = 218 \text{ mPas}$ [41]) dispergiert sind.

der Schmelztemperatur T_S . Durch das Erstarren der Matrix werden die Teilchen im Raum fixiert, wodurch eine Rotation der Partikel verhindert wird. Da also die Brownsche Relaxation für $T < T_S$ unterdrückt ist, zeigen die entsprechenden Partikel ein ferromagnetisches Verhalten, welches im Wesentlichen mit dem in Abschnitt 2.1 beschriebenen System von Eindomänenpartikeln übereinstimmt.

Wie zuvor bereits erwähnt, kommt es bei einem Ferrofluid mit einer breiten Teilchengrößenverteilung zu einer Überlagerung der beiden Relaxationsmechanismen. Insbesondere nimmt der Anteil Néelscher Teilchen mit sinkender Temperatur ab, wohingegen der Beitrag der Brownschen Partikel zunimmt. Solange die Brownsche Relaxation nicht unterdrückt ist, lassen sich die beiden Anteile im Rahmen statischer Magnetisierungsmessungen nicht unterscheiden. Ist das Ferrofluid jedoch gefroren, resultiert ein magnetisches Verhalten, welches sich durch eine Superposition von superparamagnetischem und hysteretischem Verhalten auszeichnet. Handelt es sich bei den Partikeln um ein ideales System ohne Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung mit bekannter Anisotropie, so lässt sich der Anteil ferromagnetischer Partikel x_{FM} am Magnetisierungsverhalten bei einer Temperatur $T < T_S$ mit Hilfe der reduzierten Remanenz abschätzen. Dazu bildet man das Verhältnis der reduzierten Remanenz des betrachteten Systems $(m_R/m_S)_T$ zur theoretisch erwarteten reduzierten Remanenz $(m_R/m_S)_{Theo,T}$.

Folglich gilt:

$$x_{FM}(T) = \frac{(m_R/m_S)_T}{(m_R/m_S)_{Theo,T}}. \quad (2.33)$$

Da Néelsche Teilchen keinen Beitrag zu m_R liefern, ergibt sich der Anteil Néelscher Partikel $x_N(T)$ zu:

$$x_N(T) = 1 - \frac{(m_R/m_S)_T}{(m_R/m_S)_{Theo,T}}. \quad (2.34)$$

Die theoretischen Werte der reduzierten Remanenz für uniaxial bzw. kubisch anisotrope Teilchen sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Ein auf ähnlichen Überlegungen basierender einfacher Ansatz, um bei einem realen System den Anteil ferromagnetischer Partikel in Abhängigkeit von der Temperatur anhand experimenteller Daten zu extrapolieren, wird im Rahmen von Abschnitt 4.2.1 diskutiert.

In der bisherigen Diskussion wurde stets davon ausgegangen, dass das Ferrofluid im Nullfeld eingefroren wurde. Dementsprechend wurde in den vorherigen Betrachtungen ein statistisch isotropes magnetisches System vorausgesetzt. Kühlt man ein Ferrofluid jedoch im Feld ab, so führt dies zu einem magnetisch anisotropen Kollektiv von Eindomänenpartikeln, dessen Magnetisierungsverhalten qualitativ mit dem in Abbildung 2.6 gezeigten winkelabhängigen Magnetisierungsverlauf vergleichbar ist. Auf das Anisotropieverhalten und insbesondere auf die Möglichkeit mittels diverser Einfriersequenzen verschiedene magnetische Zustände des Ferrofluids zu präparieren, wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

Einfriersequenzen

Im nachstehenden Abschnitt werden verschiedene Abkühlsequenzen und deren Einfluss hinsichtlich der Orientierung der magnetischen Partikel im Ferrofluid vorgestellt. Der Einfachheit halber wird von einem magnetischen System ausgegangen, welches schon bei Raumtemperatur nur aus ferromagnetischen Partikeln besteht. Die vorgestellten Betrachtungen beruhen im Wesentlichen auf einer Arbeit von Michele et al. [47]. Im Regelfall wird bei solchen Untersuchungen die Probe zunächst abgekühlt und anschließend das magnetische Moment beim Aufwärmen in einem kleinen Feld (field warming, FW) in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Im folgenden Überblick hinsichtlich verschiedener Abkühlsequenzen bezeichnet „/“ einen Feldwechsel während des Abkühlens, wohingegen „//“ für den Übergang vom Abkühlen zum Aufwärmen steht. Die verschiedenen Abkühlsequenzen führen zu unterschiedlichen Teilchenorientierungen und Ausrichtungen der magnetischen Momente vor der anschließenden Magnetisierungsmessung bei steigender Temperatur. Die entsprechenden Teilchenorientierungen sind anhand von Abbildung 2.19 schematisch dargestellt.

- **ZFC//FW** (zero-field cooling, field warming): Das Ferrofluid wird im Nullfeld eingefroren. Dies führt dazu, dass die leichten Achsen und die magnetischen Momente sowohl in der fluiden als auch in der festen Matrix statistisch im Raum verteilt sind (vgl. Abbildung 2.19(a)).
- **PHFC//FW** (positive high field cooling, field warming): Das Ferrofluid wird in einem hohen Feld, welches parallel zum späteren Messfeld gerichtet ist, eingefroren. Dadurch

wird die feste Probe texturiert, da die leichten Achsen und die magnetischen Momente parallel zum Messfeld ausgerichtet sind (vgl. Abbildung 2.19(b)).

- **NHFC//FW** (negative high field cooling, field warming): Das Ferrofluid wird in einem hohen Feld, welches antiparallel zum späteren Messfeld gerichtet ist, eingefroren. Dadurch wird die feste Probe texturiert, da die leichten Achsen zwar parallel, aber die magnetischen Momente antiparallel zum Messfeld ausgerichtet sind (vgl. Abbildung 2.19(c)).
- **ZFC/PHFC//FW** (zero-field cooling, positive high field cooling, field warming): Das Ferrofluid wird zunächst im Nullfeld eingefroren, bei $T \ll T_S$ wird ein hohes Feld parallel zum späteren Messfeld angelegt. Dies hat zu Folge, dass die leichten Achsen statistisch im Raum verteilt sind, wohingegen alle magnetischen Momente eine Komponente parallel zum Messfeld haben (vgl. Abbildung 2.19(d)).
- **ZFC/NHFC//FW** (zero-field cooling, negative high field cooling, field warming): Das Ferrofluid wird zunächst im Nullfeld eingefroren, bei $T \ll T_S$ wird ein hohes Feld antiparallel zum späteren Messfeld angelegt. Dies hat zur Folge, dass die leichten Achsen statistisch im Raum verteilt sind, wohingegen alle magnetischen Momente eine Komponente antiparallel zum Messfeld haben (vgl. Abbildung 2.19(e)).

Die jeweilige Orientierung der leichten Achsen und der magnetischen Momente wird nach Erreichen der kleinsten Temperatur durch das Erwärmen in einem kleinen Feld und gleichzeitiges Messen des Moments abgefragt. Insbesondere die Unterschiede beim FW in Abhängigkeit von der vorhergehenden Abkühlsequenz lassen Rückschlüsse auf die Struktur der Probe zu. Auf weitere Gesichtspunkte der vorgestellten Abkühlsequenzen mit anschließendem Erwärmen im Feld wird anhand der Messdaten in Abschnitt 4.2.3 eingegangen.

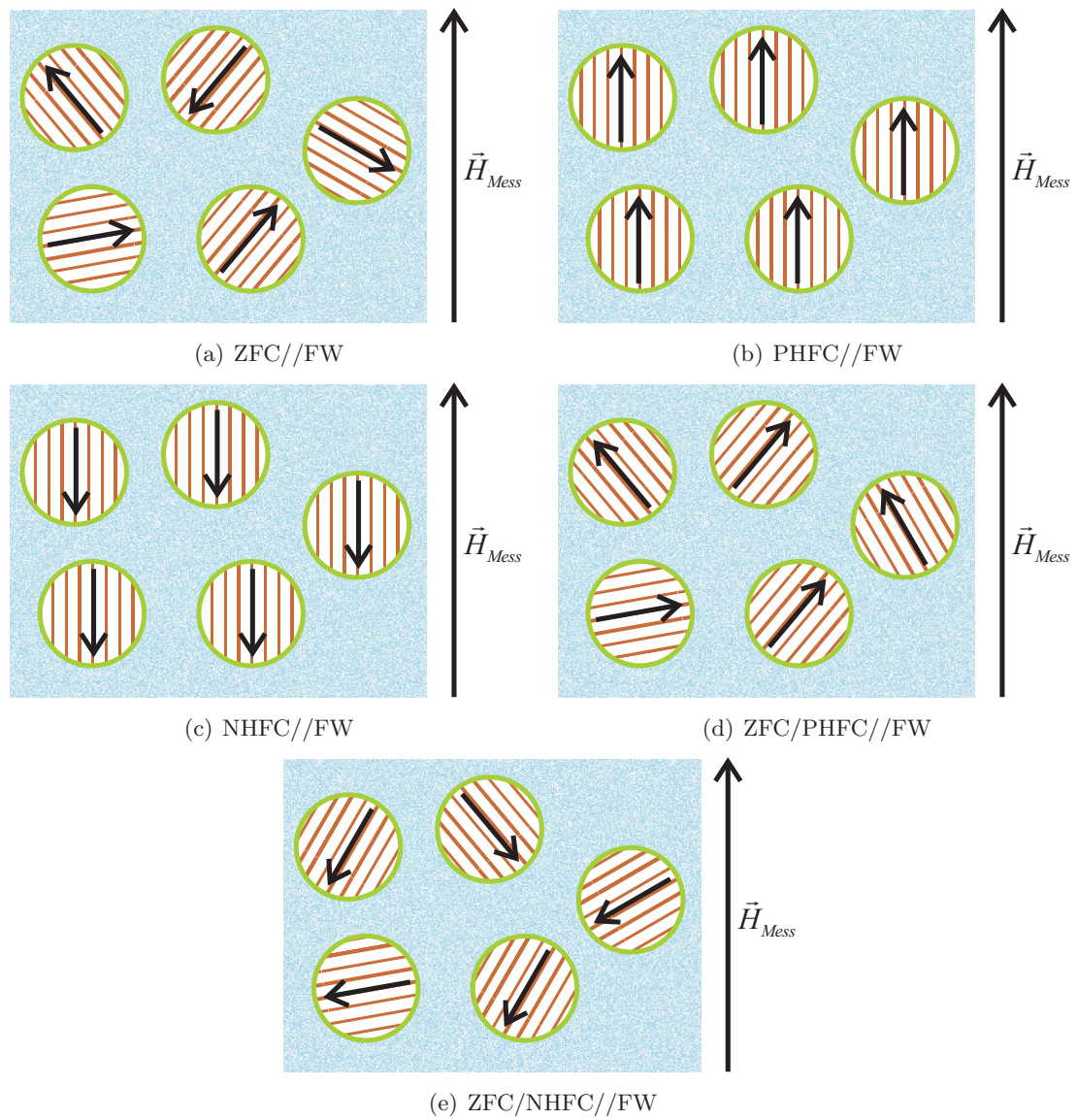


Abbildung 2.19: Die Skizzen illustrieren das Verhalten der Teilchen und der Momente, resultierend aus der jeweiligen Einfrieresequenz.

3 Probensynthese und experimentelle Methoden

Das aktuelle Kapitel befasst sich zunächst mit der Synthese der Ferrogel. Daneben wird hauptsächlich auf die Methoden zur Messung der magnetischen Eigenschaften der verschiedenen Systeme eingegangen, welche im Fokus dieser Arbeit stehen. Zum Abschluss werden die beiden eingesetzten mikroskopischen Methoden mit Blick auf die jeweilige Probenpräparation vorgestellt.

3.1 Probensynthese

Die Synthese der Ferrogelproben folgt im Wesentlichen der in [8] vorgeschlagenen Syntheseroute. Ein entscheidender Unterschied besteht darin, dass an Stelle von Magnetitpartikeln in dieser Arbeit Kobaltferritteilchen als magnetische Phase verwendet werden. Die Wahl fiel auf CoFe_2O_4 , da dieses eine höhere Kristallanisotropiekonstante K von ca. 10^6 J/m^3 [48] hat und damit mindestens eine Größenordnung über der Anisotropiekonstante von Magnetit [49] liegt. Daher sollte in einem Ensemble nanoskopischer CoFe_2O_4 -Teilchen mit Kristallitgrößenverteilung ein signifikanter Anteil ferromagnetischer Partikel vorhanden sein. Folglich ist gemäß Abschnitt 2.2 zu erwarten, dass im Fall von CoFe_2O_4 basierten Ferrogelen ein von herkömmlichen Ferrogelen stark abweichendes Verhalten im homogenen Magnetfeld zu beobachten sein wird. Das verwendete Hydrogel besteht aus mit Glutaraldehyd (GDA, *Lancaster* 25% wässrige Lösung) vernetzten Polyvinylalkoholketten (PVA, *MERCK-Suchardt*). Die chemische Vernetzungsreaktion ist in Abbildung 3.1 [50] illustriert. Zur Synthese des Ferrogels wird zunächst eine Lösung aus PVA und GDA hergestellt. Zum Einbau der magnetischen Partikel wird ausgenutzt, dass

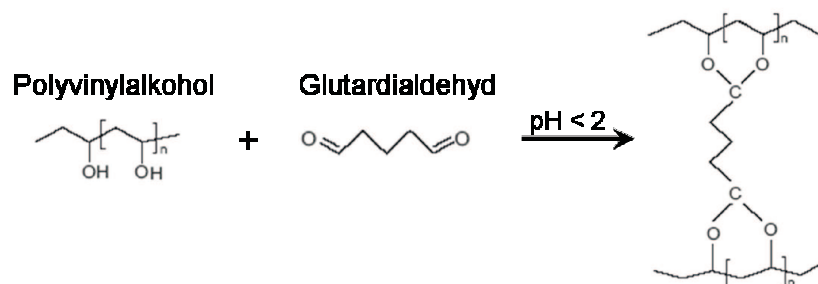


Abbildung 3.1: Durch eine Reduzierung des pH-Wertes setzt in einer wässrigen Lösung aus PVA und GDA eine Vernetzungsreaktion ein und ein Hydrogel mit GDA als Vernetzer zwischen den PVA-Ketten entsteht [50].

die Vernetzungsreaktion erst einsetzt, wenn der pH-Wert abgesenkt wird. Daher werden im nächsten Schritt zunächst die magnetischen Teilchen in Form eines kommerziellen CoFe_2O_4 -Ferrofluids basierend auf Wasser und Glycerin (*SusTech GmbH*)¹ mit der PVA-GDA-Lösung gemischt. Anschließend wird durch Zugabe konzentrierter Salpetersäure der pH-Wert soweit abgesenkt, dass die Vernetzungsreaktion einsetzt und die Partikel in das Polymernetzwerk eingebaut werden.

Durch Variation der Konzentrationen der einzelnen Reaktanden kann man die mechanischen Eigenschaften des erzeugten Gels verändern. Außerdem wurden Ferrogele mit verschiedenen Volumenanteilen des Ferrofluids untersucht. Im Folgenden wurden die Ferrogele, sofern nicht explizit anders erwähnt, mit folgenden Parametern hergestellt: $[\text{PVA}] = 1,6 \text{ mol/l}$, $[\text{PVA}] / [\text{GDA}] = 400$ und 5 vol.% CoFe_2O_4 -Ferrofluid. Wie in Abbildung 3.2 anhand einer Rheometermessung² gezeigt wird, benötigt die Vernetzung bei diesen Parametern ca. drei Stunden (siehe auch Anhang A). Diese verzögerte Vernetzungsreaktion wird analog zu [15, 16] genutzt, um Ferrogeleproben

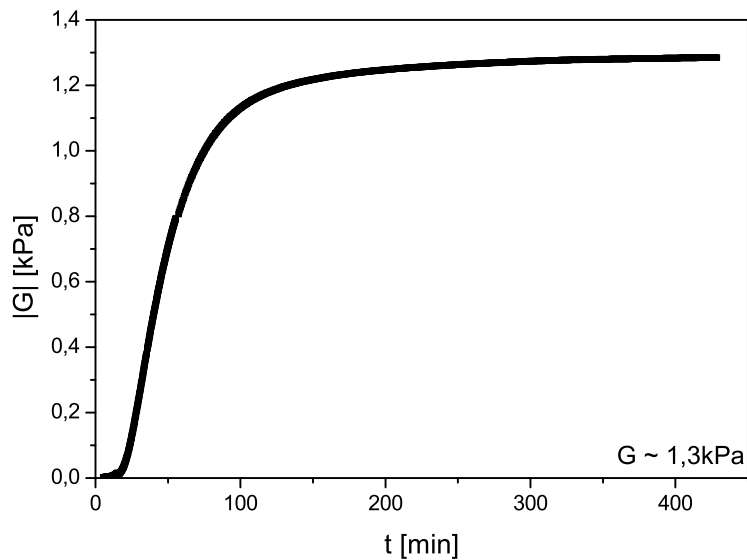


Abbildung 3.2: Der Betrag des komplexen Schermoduls während der Vernetzung ist in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen. Man beobachtet in den ersten 15 min einen langsamen Anstieg. Dann nimmt der Wert sehr stark zu, bis er sich nach ca. 200 min einer Sättigung angenähert hat. Für weitere Details sei auf Anhang A verwiesen.

magnetisch zu texturieren, indem die entsprechende Probe während der Vernetzung einem homogenen Magnetfeld ausgesetzt wird. Dabei wurden magnetische Felder zwischen 200 Oe und 10 kOe verwendet.

¹Genauere Informationen über die Zusammensetzung des Ferrofluids, z.B. hinsichtlich des verwendeten Coatings oder das Mischungsverhältnis von Wasser und Glycerin, sind nicht zugänglich.

²Die Rheometermessungen wurden am Lehrstuhl von Herrn Prof. Dr. Wagner mit Unterstützung von Herrn Rainer Sattler an deren *Haake Mars* Rheometer durchgeführt.

3.2 Magnetometrie

Das Augenmerk dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der hergestellten Ferrogele. Insbesondere wird das magnetische Verhalten des Ferrrogels im Vergleich zum Verhalten des als Precursor dienenden CoFe_2O_4 -Ferrofluids betrachtet. Die charakteristischen Eigenschaften sowie die grundlegenden Messprinzipien der verwendeten Magnetometer werden im Folgenden kurz vorgestellt.

3.2.1 Vibrating Sample Magnetometer

Ein großer Teil der magnetischen Daten wurde mittels eines *vibrating sample magnetometer* (VSM) erhoben. Um mit Hilfe eines VSMs das magnetische Moment zu ermitteln, wird die Probe in einem homogenen Magnetfeld in eine harmonische Schwingung versetzt. Dies führt auf Grund des magnetischen Moments der Probe zu einer Variation der magnetischen Flussdichte, welche durch die Pickupspulen detektiert und nach geeigneter Kalibrierung dann in das Probenmoment umgerechnet wird [51, 52].

In erster Linie wurde ein *VSM Modell 7400* der Firma *Lakeshore* verwendet. Der schematische Aufbau des *Lakeshore* Magnetometers ist in Abbildung 3.3 skizziert. Das Gerät verfügt über ein herkömmliches Helmholtzspulenpaar mit Polschuhen, mit dem ein Feldbereich von -20 kOe bis 20 kOe abgedeckt werden kann. Mit diesem Gerät wurden die magnetischen Eigenschaften der Ferrogele und des CoFe_2O_4 -Ferrofluids bei Raumtemperatur untersucht. Eine

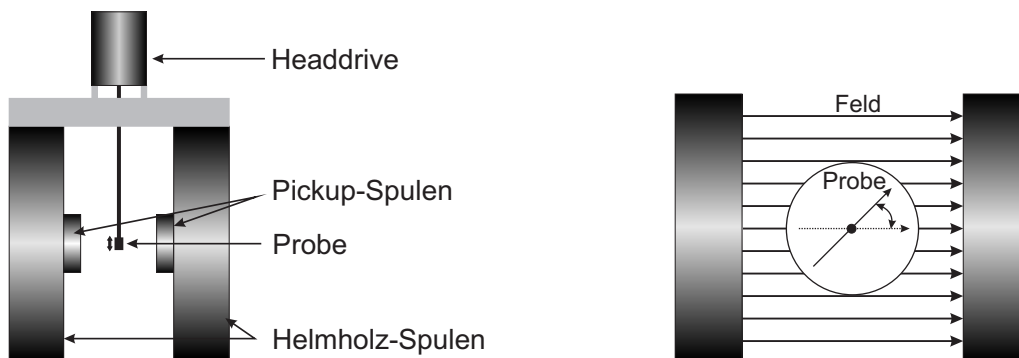


Abbildung 3.3: Links ist die schematische Darstellung des verwendeten *Lakeshore* VSMs gezeigt. Die rechte Abbildung zeigt den Messaufbau von oben. Es wird deutlich, dass man bei diesem Aufbau die Probe relativ zum angelegten Feld drehen kann.

Besonderheit dieses Magnetometers besteht darin, dass die Probe relativ zum angelegten homogenen Magnetfeld gedreht werden kann (vgl. Abbildung 3.3). Dadurch konnten Proben hinsichtlich ihrer makroskopischen magnetischen Anisotropie untersucht werden. Insbesondere wurde das Ummagnetisierungsverhalten texturierter Ferrogele in Abhängigkeit von verschiedenen Syntheseparametern untersucht. Neben den Messungen bei Raumtemperatur wurden an Ferrofluid und Ferrrogel Untersuchungen bei einer Temperatur von ca. 77 K durchgeführt. Dazu wurde mittels eines einfachen Aufbaus eine Stickstoffkühlung der Probe integriert.

Zusätzlich wurde die Temperaturabhängigkeit des Magnetisierungsverhaltens des CoFe_2O_4 basierten Ferrofluids mit einem *Oxford MagLab VSM CF-12* in einem Feldbereich von -120 kOe

bis 120 kOe, untersucht³. Bei diesem Magnetometer wird das Feld mittels einer supraleitenden Spule generiert.

3.2.2 Quantum Design: PPMS

Neben den beiden VSM wurde ein *physical properties measurement system* (PPMS) *Modell 6000* der Firma *Quantum Design* zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der beiden untersuchten Systeme genutzt. Bei diesem Gerät ist durch einen supraleitenden Magneten ein Feldbereich von bis zu ± 90 kOe zugänglich. Weiterhin lässt sich durch einen Heliumkryostaten die Temperatur im Probenraum von 1,9 K bis 350 K regeln.

Zusätzlich zu der Möglichkeit, die DC-Magnetisierung in Abhängigkeit des angelegten Felds und der Temperatur zu ermitteln, besteht die Option, temperaturabhängig die AC-Magnetisierung zu ermitteln.

DC-Magnetisierung

Um die DC-Magnetisierung zu bestimmen, wird die Probe mit konstanter Geschwindigkeit durch ein Kupferspulenpaar gezogen. Aus der durch die Bewegung in den Spulen induzierten Spannung wird – vergleichbar zum VSM – das magnetische Moment der Probe ermittelt.

AC-Magnetisierung

Dank eines *AC-Spulen-Sets* kann dem Feld des Supraleiters ein veränderliches Wechselfeld mit einer Amplitude von bis zu 15 Oe und einem Frequenzbereich von 10 Hz bis 10 kHz überlagert werden. In den durchgeführten Messungen wurde eine Amplitude von 10 Oe angelegt, wobei der gesamte Frequenzbereich ausgenutzt wurde. Aus dem daraus resultierenden Probensignal wurde das komplexe magnetische Moment $m(f) = m'(f) + i m''(f)$ in Abhängigkeit von der Frequenz f ermittelt. Bei $m'(f)$ handelt es sich um den Realteil, während $m''(f)$ den Imaginärteil des komplexen magnetischen Moments darstellt. Die komplexe Suszeptibilität ist proportional zum komplexen magnetischen Moment.

3.3 Mikroskopie

3.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Das CoFe_2O_4 -Ferrofluid wurde hinsichtlich der Morphologie und der Teilchengrößenverteilung der magnetischen Partikel mit einem *JEOL JEM 200CX* Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Zur Präparation einer TEM-Probe wurde ein TEM-Netz⁴ kurz in das Ferrofluid eingetaucht. Die nach dem Herausziehen auf dem Kohlenstofffilm zurückgebliebenen CoFe_2O_4 -Teilchen wurden im TEM untersucht.

³Diese Messungen wurden am Institut für Nanotechnologie - Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt.

⁴Dabei handelt es sich um ein Kupfergitter, welches mit einem wenige Nanometer dicken, amorphen Kohlenstofffilm beschichtet ist.

3.3.2 Lichtmikroskop

Im Gegensatz zu den TEM-Untersuchungen, die sich auf die Morphologie der Partikel beziehen, wurde ein *Leitz Metallux 3* Lichtmikroskop dazu genutzt, die Ferrogele hinsichtlich einer makroskopischen Struktur zu sondieren. Die untersuchten Ferrogele wurden nach dem Start der Vernetzungsreaktion mit einer Pipette auf einen Siliziumwafer getropft und gegebenenfalls während der Vernetzung einem homogenen Magnetfeld ausgesetzt. Die Proben wurden im Aufsicht untersucht.

4 Charakterisierung des Ferrofluids

Das verwendete Ferrofluid basiert auf CoFe_2O_4 -Partikeln, welche in einem Gemisch aus Wasser und Glycerin dispergiert sind. Im ersten der beiden folgenden Abschnitte werden primär Untersuchungen hinsichtlich der Teilchenmorphologie anhand von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Magnetometrie vorgestellt. Der Fokus von Abschnitt 4.2 liegt auf der Temperaturabhängigkeit des magnetischen Verhaltens des Ferrofluids. Diese wurde zum Einen ausgenutzt, um den Anteil ferromagnetischer Partikel bei Raumtemperatur zu extrapolieren. Zum Anderen wurden sowohl das konzentrierte als auch das auf 5 vol.% bzw. 1 vol.% verdünnte Ferrofluid untersucht, um mittels Remanenzanalysen bei 77 K Informationen bezüglich möglicher dipolarer Wechselwirkungen zu gewinnen. Zusätzlich werden die Resultate zu den verschiedenen in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Einfriersequenzen gezeigt.

4.1 Charakterisierung bei Raumtemperatur

4.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Im Hinblick auf die Untersuchung des von der Firma *SusTech* zur Verfügung gestellten Ferrofluids wurde, gemäß der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Probenpräparation, eine TEM-Probe des Ferrofluids vorbereitet. Die Transmissionselektronenmikroskopie an dieser Probe wurde lediglich zur Untersuchung der Morphologie und der Teilchengrößenverteilung der dispergierten CoFe_2O_4 -Partikel eingesetzt. In Abbildung 4.1 sind zwei typische TEM-Bilder der Probe gezeigt. Die Form der Partikel lässt sich hinreichend gut mit Sphären beschreiben. Die erkennbare Agglomeration der Teilchen ist vermutlich auf ein für diese Probenpräparation häufig vorkommendes Artefakt zurückzuführen. Es entsteht dadurch, dass die Trägerflüssigkeit der Partikel nicht homogen verdampft. Stattdessen bilden sich kleine Tröpfchen, welche sich beim Verdampfen zusammenziehen, wodurch es zu Anhäufungen von Partikeln kommt. Daher ist es nicht möglich, aus den TEM-Bildern zweifelsfrei Rückschlüsse auf vorhandene Agglomerate in der ursprünglichen Flüssigkeit zu ziehen. Neben der Morphologie wurde anhand von TEM-Bildern die Teilchengrößenverteilung ermittelt. Dazu wurden 1104 Teilchen manuell vermessen. Die daraus resultierende Häufigkeitsverteilung des Durchmessers sowie die dazugehörige Anpassung mittels einer Lognormalverteilung sind in Abbildung 4.2 zu sehen. Für den Median der Lognormalverteilung ergibt sich ein Wert von $d_0 = 7 \text{ nm}$, die Breite der Verteilung beträgt $\sigma = 1,5$. Ein weiterer Zugang zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung ergibt sich aus der Analyse des Magnetisierungsverhaltens des Ferrofluids bei Raumtemperatur.

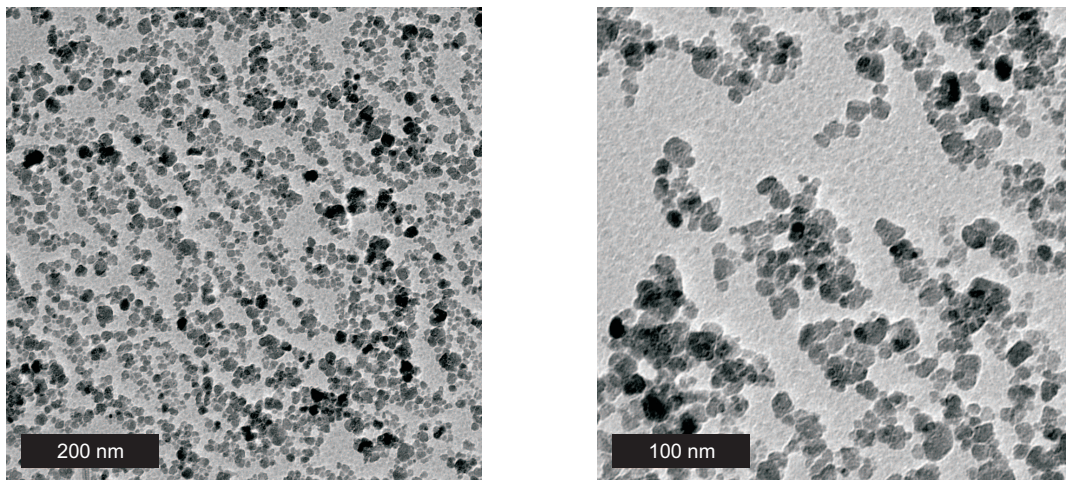


Abbildung 4.1: Die beiden Bilder zeigen typische TEM-Aufnahmen des CoFe_2O_4 -Ferrofluids mit verschiedenen Vergrößerungen. Anhand dieser und vergleichbarer Bilder wurde die in Abbildung 4.2 gezeigte Teilchengrößenverteilung des Ferrofluids manuell ermittelt.

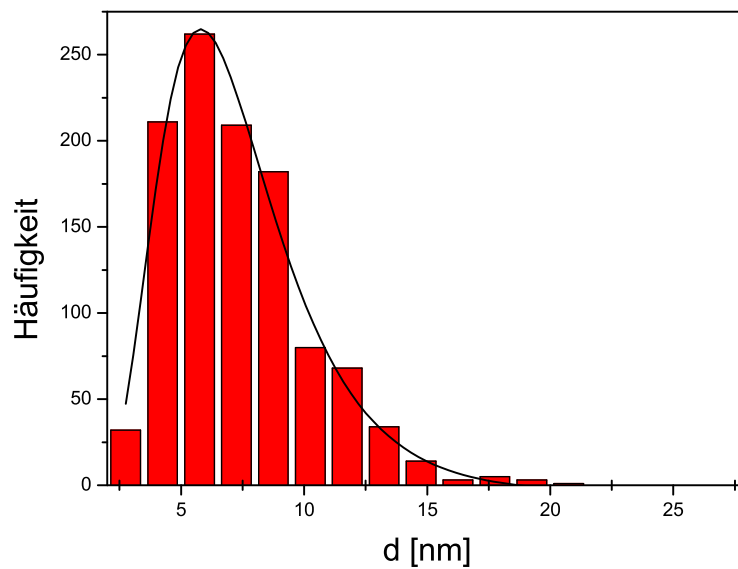


Abbildung 4.2: Die gezeigte Teilchengrößenverteilung wurde aus TEM-Untersuchungen bestimmt und mit der ebenfalls eingetragenen Lognormalverteilung angefitet. Für die Verteilungsfunktion ergab sich ein Median von 7 nm und eine Breite von 1,5.

4.1.2 DC-Magnetometrie bei Raumtemperatur

Das Magnetisierungsverhalten des CoFe_2O_4 -Ferrofluids zeigt einen superparamagnetischen Verlauf des magnetischen Moments in Abhängigkeit vom angelegten Feld. Die entsprechenden VSM-Daten wurden mit einem *Lakeshore VSM Modell 7400* erhoben und sind in Abbildung 4.3 zusammengestellt. Das magnetische Moment m ist auf das Sättigungsmoment m_S normiert. Anhand der Anpassung eines Datensatzes mittels einer lognormalgewichteten Superposition von Langevinfunktionen wurde die Teilchengrößenverteilung des Ferrofluids ermittelt¹. Die Verteilung der Teilchendurchmesser lässt sich demnach – wie im Fall der TEM-Daten (siehe Abbildung 4.2) – durch eine lognormal-Verteilung mit Median $d_0 = 9\text{ nm}$ und Breite $\sigma = 1,5$ charakterisieren. Dieses Ergebnis ist in hinreichend guter Übereinstimmung mit den Resultaten der Auswertung der TEM-Daten sowie einer von F. Döbrich durchgeführten Untersuchung mittels Kleinwinkelröntgenbeugung (SAXS) am gleichen Ferrofluid, welche $d_0 = 7,4\text{ nm}$ und $\sigma = 1,7$ ergab [53].

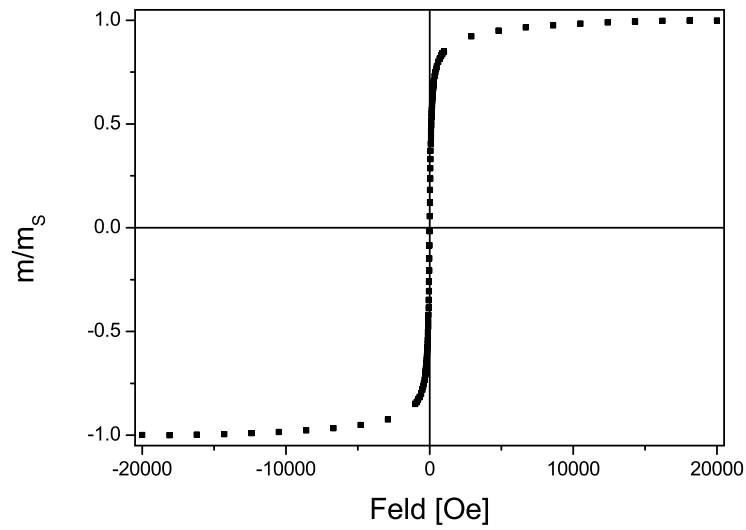
Neben der Ermittlung der Teilchengrößenverteilung wurde anhand der Sättigungsmagnetisierung M_S der Ferrofluidprobe die Konzentration der CoFe_2O_4 -Partikel im Kolloid abgeschätzt. Dazu wurde das Verhältnis der gemessenen Sättigungsmagnetisierung $M_S = 17,2\text{ emu/g}$ zum Literaturwert der Sättigungsmagnetisierung von CoFe_2O_4 $M_{S,\text{Bulk}} = 83,6\text{ emu/g}$ in Beziehung gesetzt. Die auf die Masse bezogene Sättigungsmagnetisierung folgt aus dem Literaturwert, bezogen auf das Volumen $M_{S,\text{Bulk},V} = 450\text{ emu/cm}^3$ [20] und der Dichte von Kobaltferrit $\rho_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 5,38\text{ g/cm}^3$ [54]. Es ergibt sich eine Massenkonzentration von ungefähr 20,5% bzw. mit Hilfe der Dichte des Ferrofluids $\rho_{\text{FF}} \approx 1,47\text{ g/cm}^3$ eine Volumenkonzentration von ca. 7 vol.% Kobaltferrit in dem Ferrofluid.

4.2 Charakterisierung bei niedrigen Temperaturen

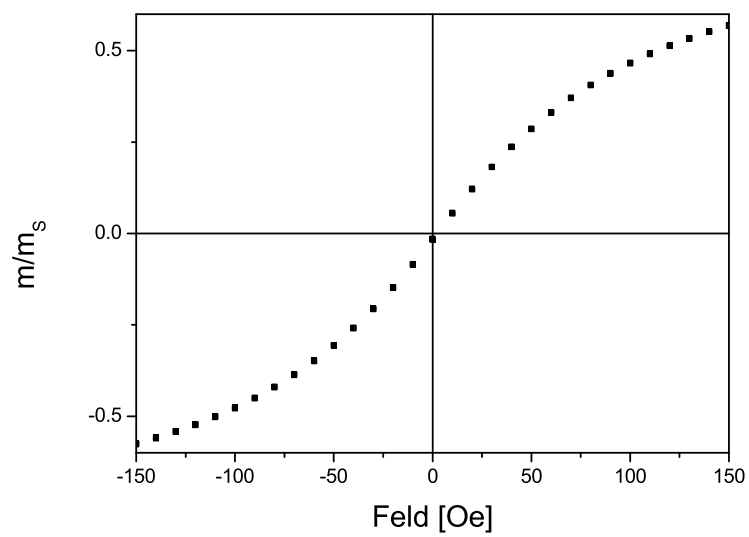
Neben den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Messungen bei Raumtemperatur, wurde das magnetische Verhalten des Ferrofluids bei tieferen Temperaturen untersucht. Dadurch sollten Rückschlüsse auf den Anteil ferromagnetischer Partikel im Ferrofluid bei Raumtemperatur gezogen werden. Dies ist in Hinblick auf das später untersuchte Ferrogel von besonderer Bedeutung. Denn nur im Fall ferromagnetischer Partikel, die in einem Ferrofluid Brownsch relaxieren würden, geht die Ausrichtung des magnetischen Moments im externen Magnetfeld mit einer Rotation des gesamten Partikels einher. Dadurch wiederum kann es bei einer entsprechenden Wechselwirkung zu einem Drehmomentübertrag auf das die Partikel umgebende Medium kommen. Um diese Möglichkeit zu gewährleisten, wurden an dem wie gekauften Ferrofluid Hystereseschleifen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Daraus konnte der temperaturabhängige Anteil ferromagnetischer Partikel abgeschätzt und für Raumtemperatur extrapoliert werden.

Zusätzlich wurde bei 77 K untersucht, inwiefern sich die makroskopische Probe magnetisch texturieren lässt. Dazu wurde ein Feld beim Einfrieren der Probe angelegt. Anschließend wurden Hystereseschleifen parallel und senkrecht zu dieser Feldrichtung aufgenommen. Neben den Messungen an dem unverdünnten Ferrofluid wurden Magnetisierungsmessungen an mit Wasser und

¹Dies wurde von Herrn Dr. Andreas Michels freundlicherweise mit einem Mathematica-Programm durchgeführt.



(a) Gesamter Messbereich.



(b) Messbereich um Null mit höherer Auflösung.

Abbildung 4.3: Magnetisierungsverhalten des verwendeten CoFe_2O_4 -Ferrofluids bei Raumtemperatur.

Glyzerin auf 5 vol.% bzw. 1 vol.% verdünnten Ferrofluiden bei 77 K durchgeführt. Insbesondere wurde das Remanenzverhalten dieser drei Systeme ebenfalls bei 77 K untersucht. Zusätzlich wurden an dem wie gekauften Ferrofluid die in Abschnitt 2.2.2 erläuterten Einfriersequenzen durchgeführt.

4.2.1 Magnetisierungsverhalten des gefrorenen Ferrofluids

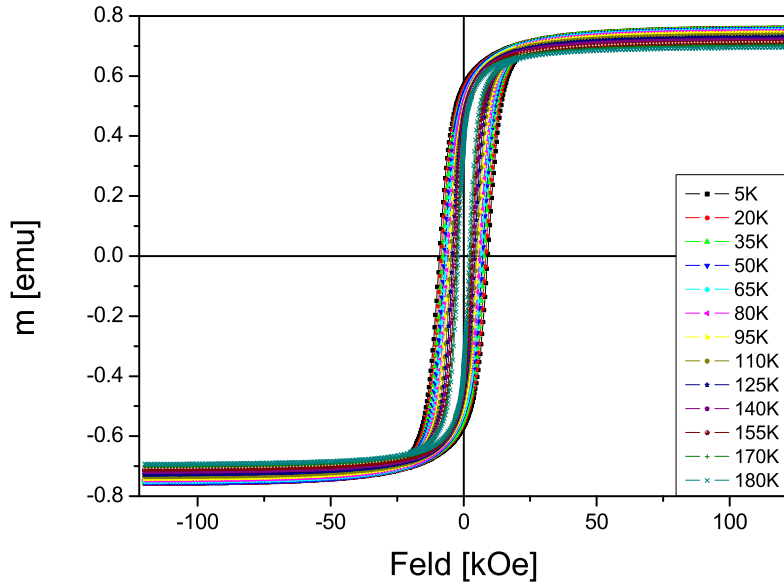
Für das Ferrofluid wurden in Abhängigkeit von der Temperatur Magnetisierungskurven aufgenommen. Zusätzlich wurden bei 77 K Magnetisierungsmessungen sowohl an dem unverdünnten als auch an dem mit Wasser und Glyzerin auf 5 vol.% bzw. 1 vol.% verdünnten Ferrofluid durchgeführt.

Das Magnetisierungsverhalten des konzentrierten Ferrofluids wurde von 5 K bis 170 K in 15 K Schritten sowie bei 180 K in einem Feldbereich von 120 kOe bis -120 kOe vermessen. In Abbildung 4.4(a) bzw. 4.4(b) ist für alle Temperaturen die jeweilige Hysterese im gesamten Feldbereich bzw. von -20 kOe bis 20 kOe zu sehen. Man beobachtet eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Hystereseschleifen und der charakteristischen Größen Sättigungsmoment m_S , Remanenz m_R und Koerzitivfeldstärke H_C . Diese drei Größen wurden unter der Voraussetzung, dass die Probe bei 120 kOe nahezu gesättigt ist, aus den in Abbildung 4.4 gezeigten Daten extrahiert. Statt der Remanenz wurde die reduzierte Remanenz m_R/m_S ermittelt. Das in Abbildung 4.5 gezeigte Sättigungsmoment nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Die Koerzitivfeldstärke (siehe Abbildung 4.6) nimmt in guter Näherung mit steigender Temperatur linear ab. Eine Extrapolation auf 0 K ergibt $H_C(0 \text{ K}) = 9,1 \text{ kOe}$. Dieser Wert ist entschieden kleiner als der theoretisch zu erwartende Wert von $H_{C,theo}(0 \text{ K}) = 25 \text{ kOe}$ (vgl. Abschnitt 2.1.2, Tabelle 2.2, mit $K(0 \text{ K}) = 1,96 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ und $M_S(0 \text{ K}) = 5 \cdot 10^5 \text{ A/m}$ [55]). Dies ist wahrscheinlich auf einige der in Abschnitt 2.1.4 diskutierten Abweichungen vom idealen Modellsystem wie z.B. Teilchengrößenverteilung, Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder Oberflächeneffekte zurückzuführen.

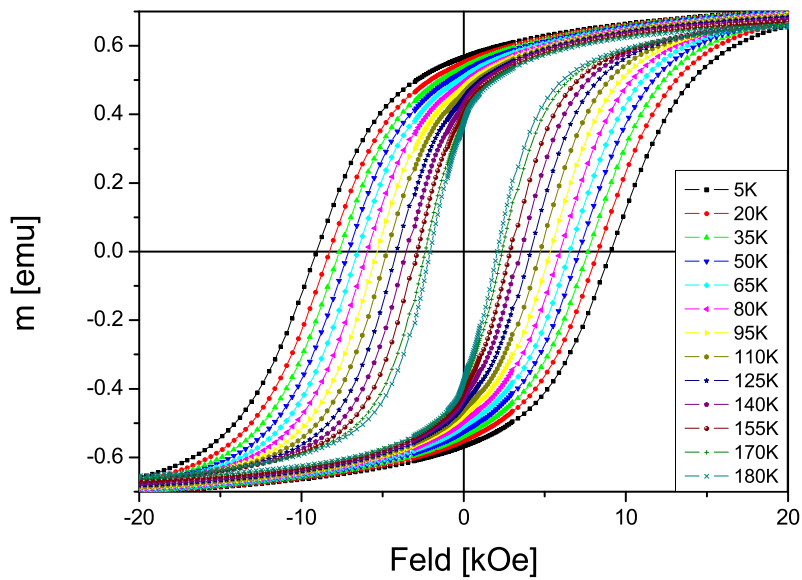
Vergleichbar zur Temperaturabhängigkeit von H_C fällt auch die reduzierte Remanenz, wie man Abbildung 4.7 entnehmen kann, in guter Näherung mit steigender Temperatur linear ab. Jedoch fällt die Koerzitivfeldstärke mit steigender Temperatur schneller ab als die reduzierte Remanenz, was mit früheren Ergebnissen aus der Literatur [31] vergleichbar ist.

Die Temperaturabhängigkeit der reduzierten Remanenz wird durch den steigenden Anteil Néelscher Partikel verursacht. Daher bieten die in Abbildung 4.7 gezeigten Daten die Möglichkeit, den Anteil ferromagnetischer Teilchen X_{FM} bei Raumtemperatur abzuschätzen. Dazu wurde das folgende auf bestimmten Annahmen beruhende Modell verwendet. Die Zeichnungen in den Abbildungen 4.8(a) bis 4.8(e) dienen zur Illustration des Modells.

Vorausgesetzt wird, dass die einzelnen magnetischen Partikel im gefrorenen Ferrofluid im Raum fixiert sind. Folglich tragen bei einer Temperatur $T > 0 \text{ K}$ die magnetischen Momente der superparamagnetischen Teilchen, welche Néelsch relaxieren können, nicht zur Remanenz bei. Diese resultiert ausschließlich aus dem Anteil an Teilchen, die sich in der festen Matrix ferromagnetisch verhalten. Um mittels der gemessenen reduzierten Remanenz bei einer bestimmten Temperatur $\left. \frac{m_R}{m_S} \right|_T$ den Anteil ferromagnetischer Partikel zu quantifizieren, bedarf es eines Bezugspunktes. Dieser befindet sich bei $T = 0 \text{ K}$, da dort per Definition keine Néelsche Relaxation mehr stattfinden kann. Das bedeutet, dass der Wert der reduzierten Remanenz bei 0 K einem



(a) Gesamter Messbereich.



(b) Ausschnitt von -20 kOe bis 20 kOe.

Abbildung 4.4: Dargestellt ist die Temperaturabhängigkeit des unverdünnten Ferrofluids anhand vollständiger Magnetisierungsmessungen für Temperaturen von 5 K bis 180 K.

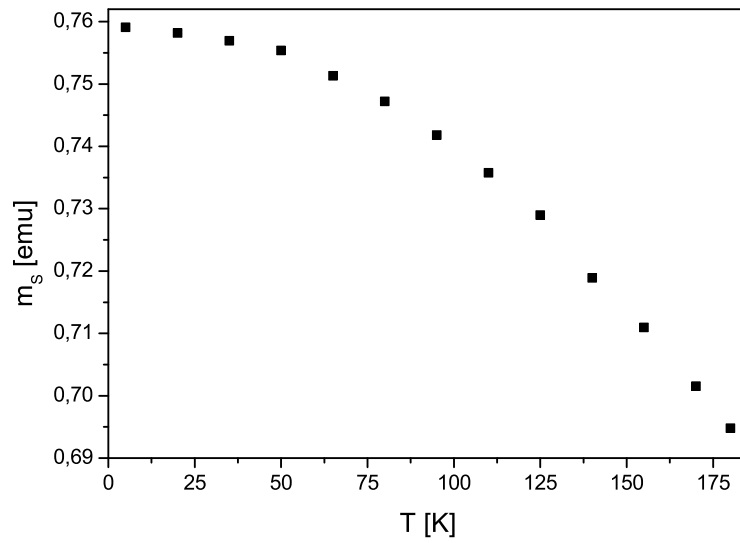


Abbildung 4.5: Das Sättigungsmoment des Ferrofluids nimmt mit steigender Temperatur erwartungsgemäß ab.

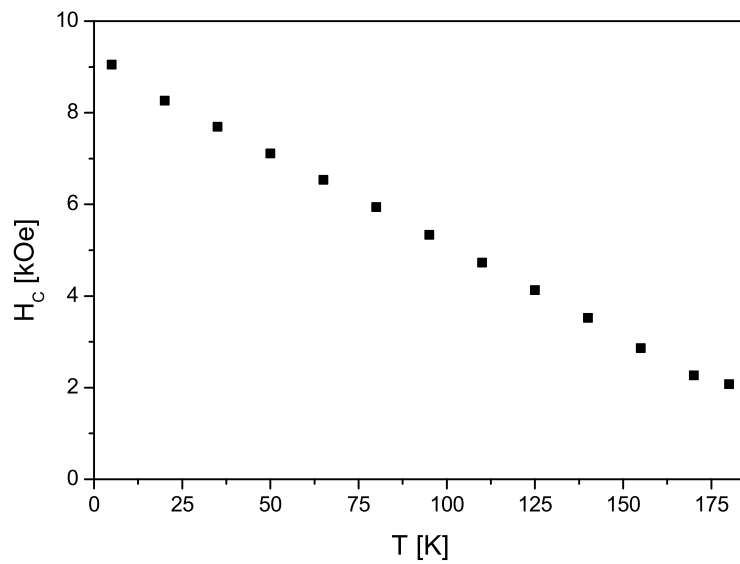


Abbildung 4.6: Die Koerzitivfeldstärke nimmt für Temperaturen unter dem Schmelzpunkt in guter Näherung mit steigender Temperatur linear ab.

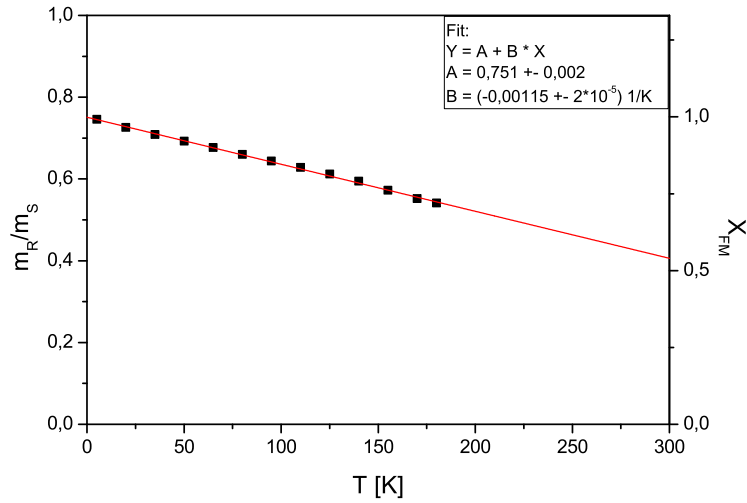


Abbildung 4.7: Der Graph zeigt die reduzierte Remanenz als Funktion der Temperatur. Mittels einer linearen Regression der Daten kann der Anteil ferromagnetischer Partikel sowohl für $T = 0\text{ K}$ als auch für Raumtemperatur extrapoliert werden. Die Skala für den Anteil $X_{FM}(T)$ ist auf der rechten Achse aufgetragen. Bei Raumtemperatur ergibt die Extrapolation für X_{FM} einen Wert von 0,54.

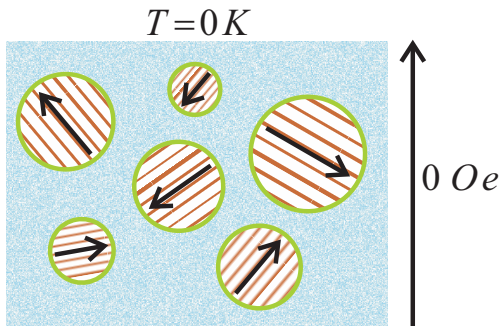
Anteil ferromagnetischer Partikel $X_{FM}(0\text{ K})$ von 1 entspricht. Also ergibt sich $X_{FM}(T)$ aus dem Verhältnis von der bei T gemessenen reduzierten Remanenz und der reduzierten Remanenz bei 0 K gemäß:

$$X_{FM}(T) = \frac{\left. \frac{m_R}{m_S} \right|_T}{\left. \frac{m_R}{m_S} \right|_{0\text{ K}}}. \quad (4.1)$$

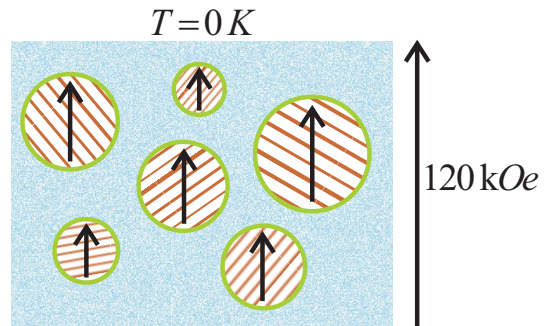
Da $\left. \frac{m_R}{m_S} \right|_{0\text{ K}}$ experimentell nicht zugänglich ist, wird der entsprechende Wert mittels linearer Extrapolation der gemessenen Daten bestimmt. Die in guter Näherung lineare Temperaturabhängigkeit der reduzierten Remanenz kann durch den Ausdruck

$$\left. \frac{m_R}{m_S} \right|_T = 0,751 - 0,00115 \cdot T \quad (4.2)$$

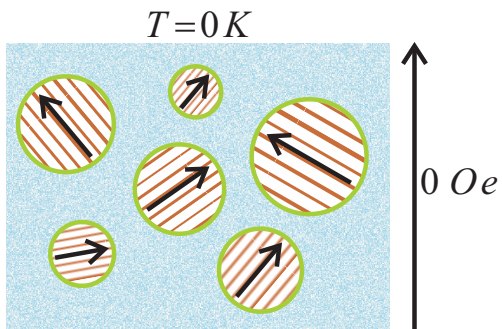
beschrieben werden. Durch diese lineare Regression (vergleiche Abbildung 4.7) ergibt sich für die reduzierte Remanenz bei 300 K ein Wert von 0,41. Zusammen mit Gleichung 4.1 lässt sich der Anteil Brownsch relaxierender Partikel am magnetischen Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur abschätzen. Zur Veranschaulichung ist X_{FM} in Abbildung 4.7 als zusätzliche Skala auf der rechten Ordinatenachse eingetragen. Nutzt man Gleichung 4.2 insbesondere zur Extrapolation auf Werte jenseits der Schmelztemperatur, so kann man den Brownschen Anteil am superparamagnetischen Regime des Ferrofluids abschätzen. Für eine Temperatur von 300 K ergibt sich dieser zu 0,54. An dieser Stelle sei angemerkt, dass Simulationen in [31] zeigen, dass für die Abhängigkeit der reduzierten Remanenz von der Temperatur bei hohen Temperaturen



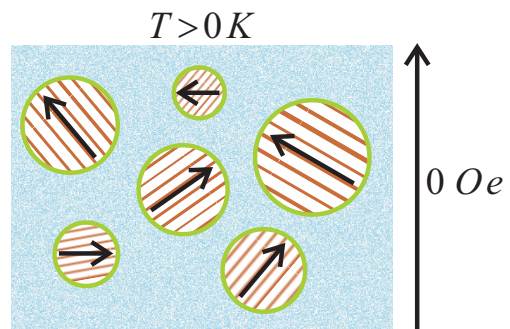
(a) Statistisch isotrop eingefrorenes Ferrofluid.



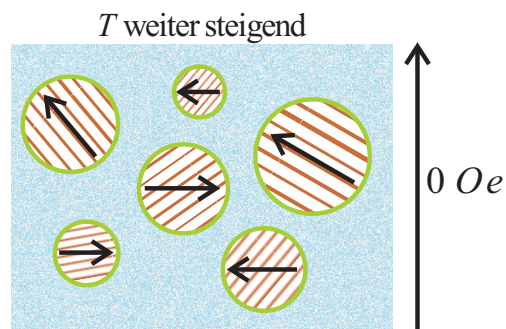
(b) Ausrichten der Momente durch ein hohes Feld.



(c) Orientierung aller Momente im oberen Halbraum nach Ausschalten des Felds, wodurch die magnetischen Momente aller Teilchen zur reduzierten Remanenz beitragen.



(d) Kleine Teilchen relaxieren Néelsch. Durch diese Entkopplung einiger Momente von der Anisotropie-richtung sinkt die reduzierte Remanenz.



(e) Der Anteil an Néelsch relaxierenden Partikeln steigt weiter an, was zu einer weiteren Verringerung der reduzierten Remanenz führt.

Abbildung 4.8: Die Zeichnungen illustrieren das Modell zur Abschätzung des Anteils ferromagnetischer Partikel.

eine Linkskrümmung erwartet wird. Wegen der hier verwendeten linearen Extrapolation sollte es sich bei der Abschätzung um eine untere Schranke des ferromagnetischen Anteils handeln. Betrachtet man den für 0K extrapolierten Wert der reduzierten Remanenz von 0,751 so fällt auf, dass er nicht dem in Tabelle 2.2 angegebenen Wert von 0,831 für kubisch anisotrope Partikel mit positiver Anisotropiekonstante entspricht. Diese Diskrepanz beruht möglicherweise auf dem bei nanoskaligen Partikeln häufig beobachteten Einfluss von Oberflächeneffekten. Des Weiteren kommen auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen als mögliche Ursache für den verminderten Wert der reduzierten Remanenz in Frage (siehe Abschnitt 2.1.4).

Zusätzlich zu der Abschätzung des ferromagnetischen Anteils an der Magnetisierung liefern Magnetisierungsmessungen des gefrorenen Ferrofluids Aufschluss über das magnetische Anisotropieverhalten des Systems. Dazu wurde das konzentrierte Ferrofluid bei 77 K zum Einen im Nullfeld und zum Anderen in einem externen Feld von 10 kOe eingefroren. Die jeweiligen Magnetisierungsmessungen wurden in einem Kältebad aus flüssigem Stickstoff mit einem *Lakeshore VSM Modell 7400* durchgeführt. Das magnetische Verhalten des isotrop ($H = 0$) eingefrorenen Ferrofluids ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Der Magnetisierungsverlauf bei 77 K

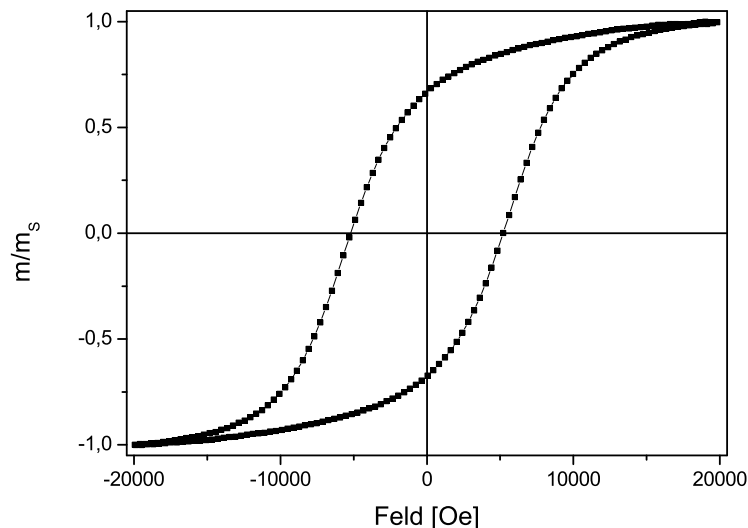


Abbildung 4.9: Magnetisierungskurve des isotrop eingefrorenen konzentrierten Ferrofluids bei 77 K.

passt in den in Abbildung 4.4 dargestellten temperaturabhängigen Datensatz. Insbesondere bestätigt der Wert der reduzierten Remanenz von 0,671 hinreichend gut den nach Gleichung 4.2 zu erwartenden Wert von 0,662. Von größerem Interesse sind allerdings die Messungen an dem unter dem Einfluss eines homogenen Felds von 10 kOe eingefrorenen Ferrofluid. Diese wurden einerseits parallel und andererseits senkrecht zur Richtung des während des Abkühlens angelegten Felds durchgeführt, Abbildung 4.10. In dem deutlichen Unterschied zwischen den beiden Datensätzen sowie den Daten der im Nullfeld eingefrorenen Probe

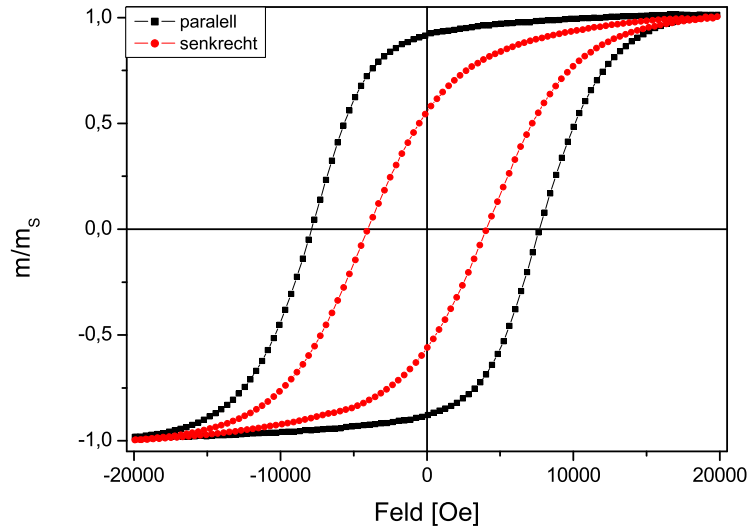


Abbildung 4.10: Die Magnetisierungskurven wurden parallel (schwarz) und senkrecht (rot) zum Feld von 10 kOe, welches während des Abkühlens auf 77 K angelegt war, aufgenommen.

(Abbildung 4.9) wird die magnetische Anisotropie der Probe offensichtlich. Das Ferrofluid lässt sich demnach durch ein vor dem Einfrieren der Matrix angelegtes Feld magnetisch texturieren. Wie zu erwarten, liegen die Daten der Messung senkrecht zur Vorzugsrichtung, innerhalb derer der Messung parallel zur Vorzugsrichtung, was sich quantitativ in den in Tabelle 4.1 zusammengestellten Werten für die jeweilige Koerzitivfeldstärke und die reduzierte Remanenz widerspiegelt. Allerdings kann anhand dieser Daten nicht unterschieden werden, ob

Ausrichtung	H_C [Oe]	$\frac{m_R}{m_S}$
isotrop	5206	0,67
parallel	7783	0,90
senkrecht	4045	0,56

Tabelle 4.1: Die aus den Abbildungen 4.9 und 4.10 extrahierten Werte der charakteristischen Größen für das isotrope und anisotrope Ferrofluid bei einer Temperatur von 77 K sind hier zusammengestellt.

die Ursache der beobachteten Anisotropie in einer Ausrichtung der einzelnen Partikel, einer Strukturbildung (z.B. linearer Ketten) oder einer Überlagerung dieser beiden Möglichkeiten liegt.

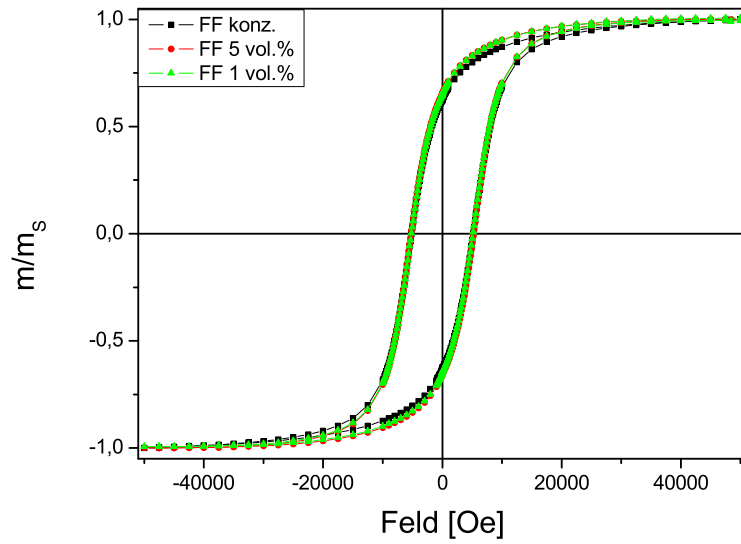
Um zusätzlich erste Rückschlüsse auf mögliche Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu ziehen, wurde bei 77 K der Vergleich des magnetischen Verhaltens zwischen dem konzentrierten Ferrofluid und dem mit Wasser und Glycerin auf 5 vol.% bzw. 1 vol.% verdünnten Fer-

Verdünnung	H_C [Oe]	$\frac{m_R}{m_S}$
konzentriert	5129	0,63
5 vol.%	5247	0,65
1 vol.%	5142	0,65

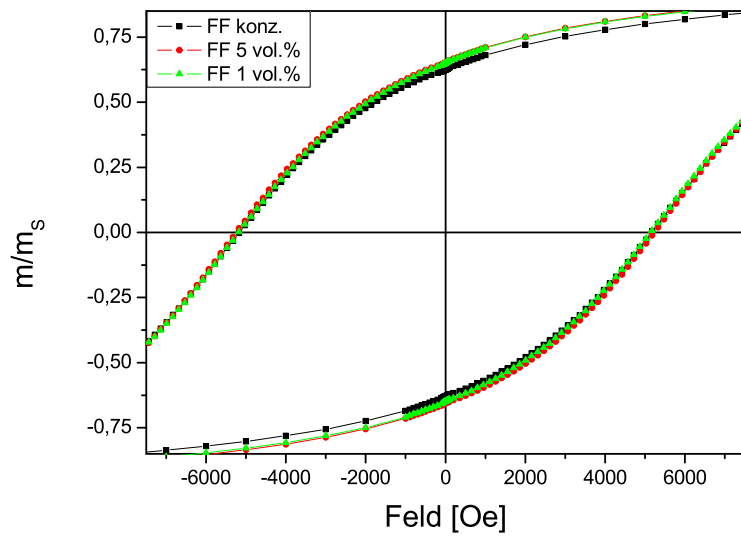
Tabelle 4.2: Charakteristische Größen der Verdünnungsreihe des Ferrofluids bei 77 K

rofluid² angestellt. In allen Fällen wurde die jeweilige Probe im Nullfeld eingefroren und mit einem *Quantum Design PPMS Modell 6000* in einem Feldbereich von -50 kOe bis 50 kOe vermessen. In Abbildung 4.11 ist das Magnetisierungsverhalten jeweils normiert auf m_S gezeigt. Die schwarzen Rechtecke stehen für die konzentrierte, die roten Kreise für die 5 vol.%- und die grünen Dreiecke für die 1 vol.%- Probe. Während in Abbildung 4.11(a) der gesamte Messbereich gezeigt ist, beschränkt sich die Darstellung in Abbildung 4.11(b) auf den Ausschnitt von -7500 Oe bis 7500 Oe. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den drei Kurven ist nicht zu erkennen. Ergänzend sind in Tabelle 4.2 die charakteristischen Größen der Magnetisierungskurven zusammengetragen. Diese Daten bestätigen unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit und durch das Fehlen einer systematischen Abhängigkeit zwischen den verschiedenen Größen den Schluss, dass das ursprüngliche Ferrofluid und die verdünnten Proben in erster Linie das gleiche magnetische Verhalten an den Tag legen. Dadurch können einige Rückschlüsse auf mögliche Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen und daraus resultierend auf die eventuell vorhandene intrinsische Struktur des Ferrofluids gezogen werden. Diese werden im nächsten Abschnitt im Zusammenhang mit Remanenzuntersuchungen weitergehend diskutiert.

²Einige Anmerkungen hinsichtlich der Verdünnung des Ferrofluids sind in Anhang B zusammengestellt.



(a) Gesamter Messbereich.



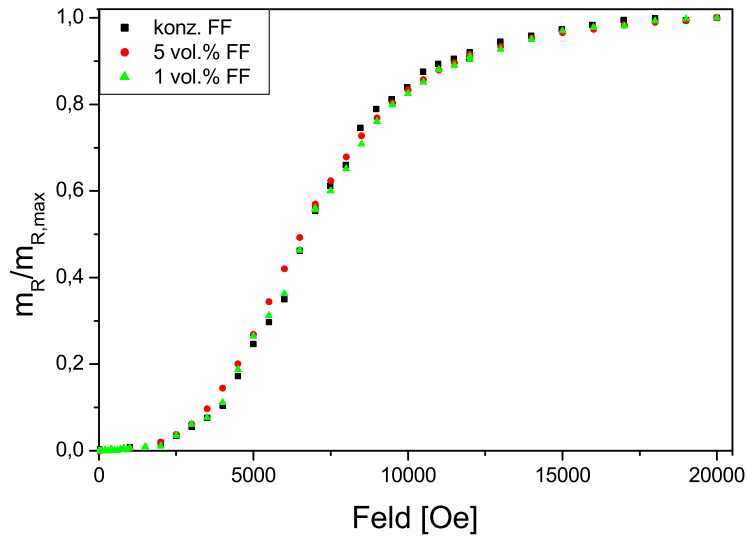
(b) Datenausschnitt.

Abbildung 4.11: Die Magnetisierungsdaten des konzentrierten Ferrofluids (schwarz) sowie des auf 5 vol.% (rot) bzw. 1 vol.% (grün) verdünnten Systems bei 77 K zeigen keinen systematischen Unterschied.

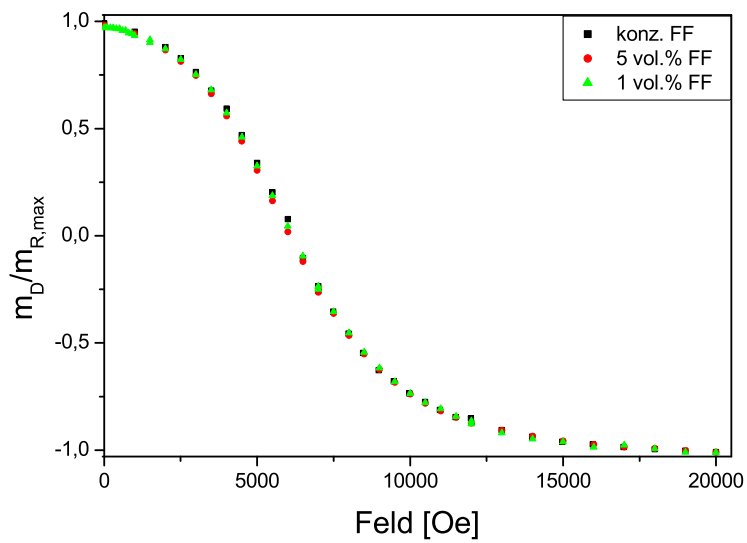
4.2.2 Remanenzverhalten

Sowohl das konzentrierte Ferrofluid als auch die auf 5 vol.% bzw. 1 vol.% Ferrofluidanteil verdünnten Systeme wurden mittels der in Abschnitt 2.1.5 vorgestellten Remanenzuntersuchungen vermessen. Die Untersuchungen zielen darauf ab, Informationen über den Einfluss von Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu gewinnen. In diesem Kontext ist von besonderer Bedeutung, inwiefern sich die Verdünnung und damit die zu erwartende Vergrößerung der Teilchen-Teilchen-Abstände auf die Remanenzdaten auswirken. Die Messungen wurden mit dem *Lakeshore VSM* bei 77 K durchgeführt. Die Temperatur wurde durch ein Stickstoffbad eingestellt. Abbildung 4.12(a) zeigt die Abhängigkeit der Remanenz $m_R(H)$ und Abbildung 4.12(b) die Abhängigkeit der entsprechenden Entmagnetisierungsremanenz $m_D(H)$ vom zuvor angelegten Feld H , jeweils auf den Maximalwert der Remanenz $m_{R,max}$ normiert. Anhand der Daten wurden die in Abschnitt 2.1.5 beschriebenen Henkelplots für die drei Systeme bei 77 K erstellt. Die entsprechende Auftragung von $m_D(H)/m_{R,max}$ gegen $m_R(H)/m_{R,max}$ ist in Abbildung 4.13 zu sehen. Für alle drei Fälle wird eine Linkskrümmung des jeweiligen Henkelplots beobachtet, was laut [36] entweder auf den Einfluss der Temperatur oder von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Durch die Wahl der Temperatur auf 77 K kann diese Ursache ausgeschlossen werden. Denn einerseits ist bei 77 K sichergestellt ist, dass die Partikel räumlich fixiert sind, wodurch Teilchenrotationen ausgeschlossen sind und folglich zum Remanenzverhalten beitragen können. Andererseits können Temperatureinflüsse, welche nach [36] einen ähnlichen Einfluss wie Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf die Messresultate haben, vernachlässigt werden (vgl. Abschnitt 2.1.5, Abbildung 2.12(a)). Dies ist gewährleistet, da die reduzierte Temperatur $t = k_B T / 2KV$ für den Median der Teilchengrößenverteilung ($d_0 = 7,8$ nm) und $K(77\text{ K}) = 1,8 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ [55] den Wert 0,001 hat. Dieser Wert müsste nach [36], wie man Abbildung 2.12(a) entnehmen kann, zu einer Rechtskrümmung des Henkelplots eines kubischen Systems führen. Demzufolge steht bei 77 K eine Linkskrümmung des Henkelplots in direktem Zusammenhang mit Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Folglich manifestiert sich nach [36] der Einfluss von Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen in den jeweiligen Henkelplots. Insbesondere fällt bei einem Vergleich der in den Abbildungen 4.12 und 4.13 gezeigten Daten auf, dass diese für die drei unterschiedlich verdünnten Proben de facto gleich verlaufen. Es sind also sowohl in dem ursprünglichen als auch in den verdünnten Ferrofluiden vergleichbare Wechselwirkungen zu beobachten. Eigentlich erwartet man bei den verdünnten Systemen erhöhte interpartikuläre Abstände und daher einen Rückgang der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Folglich liegt der Schluss nahe, dass die konstante Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf der Existenz von Sekundärteilchen bzw. kleinen Agglomeraten beruht, welche bei der Verdünnung nicht aufgebrochen werden. Da sich das Ferrofluid bei Raumtemperatur superparamagnetisch verhält, wird im Folgenden davon ausgegangen, dass sich die Sekundärteilchen als Brownsche Partikel verhalten und es wird auf eine Differenzierung verzichtet.

Im nachfolgenden Abschnitt wird das Ferrofluid, anhand der in Abschnitt 2.2.2 vorgestellten Einfriersequenzen, weitergehend untersucht. Dabei soll neben der ergänzenden Charakterisierung des Ferrofluids ein zusätzlicher Nachweis ferromagnetischer Partikel einerseits und einer makroskopischen magnetischen Textur andererseits erbracht werden.



(a) Remanenz entmagnetisierter Proben als Funktion des Felds.



(b) Entmagnetisierungsremanenz vollständig magnetisierter Proben als Funktion des Felds in die Gegenrichtung.

Abbildung 4.12: Remanenz respektive Entmagnetisierungsremanenz bei 77 K für das ursprüngliche (schwarz) und auf 5 vol.% (rot) bzw. 1 vol.% (grün) verdünnte Ferrofluid.

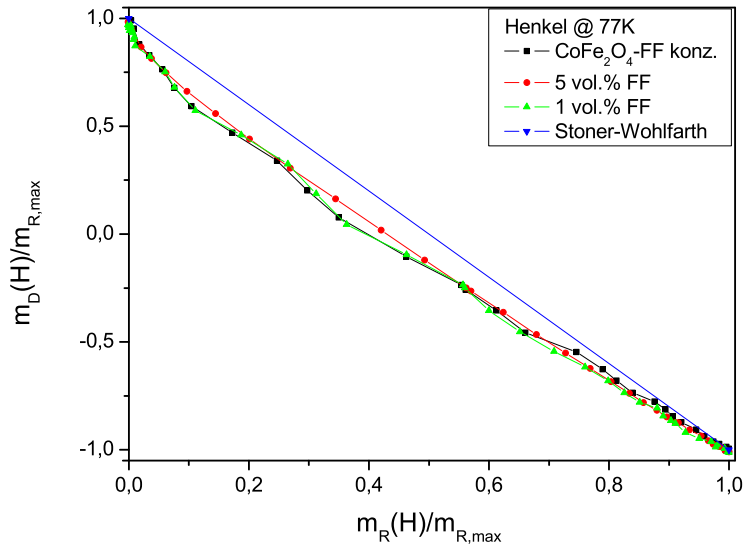


Abbildung 4.13: In den Henkelplots bei 77 K des ursprünglichen (schwarz) und auf 5 vol.% (rot) bzw. 1 vol.% (grün) verdünnten Ferrofluids äußern sich, erkennbar durch die linksgekrümmte Abweichung von linearen Verlauf eines idealen Stoner-Wohlfarth-Systems (blau), die in dem Ferrofluid vorhandenen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.

4.2.3 Einfriersequenzen des unverdünnten Ferrofluids

Die in Abschnitt 2.2.2 vorgestellten Messungen wurden an dem unverdünnten Ferrofluid durchgeführt. Dazu wurde die Probe in den Bereichen von 300 K bis 210 K bzw. 160 K bis 5 K in Schritten von 10 K abgekühlt respektive erwärmt. Im Bereich von 210 K bis 170 K, also in der Nähe des Schmelzpunkts der Glycerin-Wasser-Matrix, der bei ca. 190 K liegt, wurde eine Schrittweite von 5 K gewählt. Beim Einfrieren wurde im Falle des *PHFC* (vgl. Abschnitt 2.2.2) ein Feld von 10 kOe gewählt. Beim jeweiligen Erwärmen im Feld wurden 100 Oe als Messfeld verwendet.

In Abbildung 4.14 sind die *ZFC//FW*- (schwarz) und *PHFC//FW*- (rot) Messungen dargestellt. Betrachtet man zunächst die *ZFC//FW*- Messung so fällt auf, dass diese beim *FW* zunächst leicht, ab ca. 180 K dann sprunghaft ansteigt, bis sie bei ca. 210 K ein Maximum erreicht hat und dann stetig abfällt. Der leichte Anstieg zwischen 5 K und 180 K beruht auf dem mit steigender Temperatur zunehmenden Teil Néelsch relaxierender Partikel. Der starke Anstieg des magnetischen Moments in der Nähe von 200 K hängt mit dem Schmelzen der Matrix zusammen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei ca. 190 K. Der Übergang der Matrix in die fluide Phase führt dazu, dass die Brownsche Relaxation nicht mehr weiter blockiert ist, so dass sich alle Partikel, entsprechend dem angelegten Messfeld von 100 Oe, ausrichten können und das Ferrofluid superparamagnetisches Verhalten zeigt.

Beim *PHFC//FW* in einem Feld von 10 kOe werden die Brownschen Partikel in der flüssigen Phase im Wesentlichen entlang der Feldrichtung ausgerichtet und das Moment steigt mit

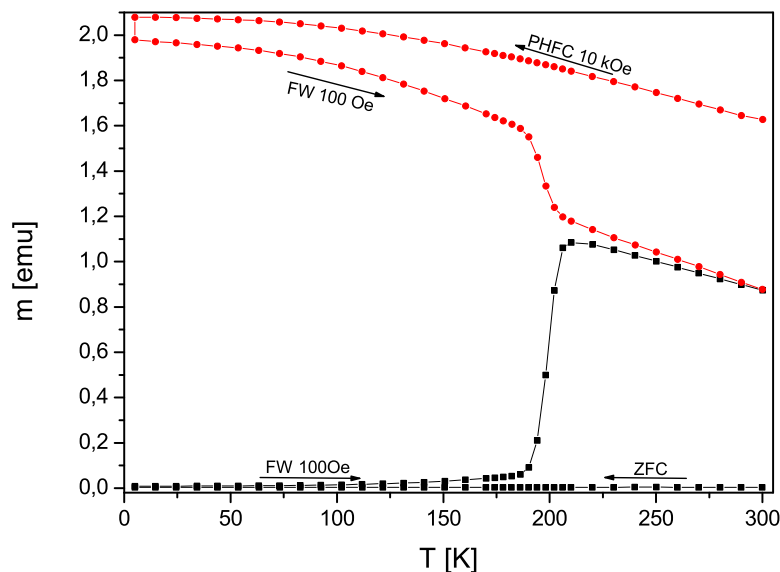


Abbildung 4.14: Dargestellt sind die *ZFC//FW*- (schwarz) und *PHFC//FW*- (rot) Daten des ursprünglichen Ferrofluids.

sinkender Temperatur an. Bei ca. 190 K der Schmelztemperatur der Matrix wird die entsprechende Orientierungsverteilungsfunktion bei 10 kOe der leichten Achsen im Raum fixiert. Mit weiter fallender Temperatur nimmt auch die thermische Fluktuation der magnetischen Momente um die Vorzugsrichtung ab, wodurch das gemessene magnetische Moment ansteigt. Wenn 5 K erreicht sind, werden 100 Oe als Messfeld für das *FW* angelegt. Dabei fällt das magnetische Moment von 2,08 emu auf 1,98 emu ab; da die Ausrichtung der magnetischen Momente feldabhängig ist, reichen die 100 Oe hier nicht aus, die Ausrichtung der magnetischen Momente zu reproduzieren. D.h. Einfrieren in einem angelegten Feld von 10 kOe (*PHFC*) reicht nicht aus alle leichten Achsen perfekt parallel zur Feldrichtung zu orientieren. Die Abweichung lässt sich nach [47] möglicherweise durch die Bildung von Agglomeraten – z.B. Dimere, längere Ketten oder Cluster – erklären. Dies ist ein bekannter Effekt bei Ferrofluiden, die einem homogenen Feld ausgesetzt sind (vgl. u.a. [44, 56, 57]).

Mit steigender Temperatur fällt das magnetische Moment bei 100 Oe stetig ab, bis es bei ca. 180 K deutlich stärker abfällt und ab ca. 210 K in Richtung der *ZFC//FW* Daten konvergiert. Der folgende stetige Abfall bis ca. 180 K spiegelt wahrscheinlich die zunehmenden thermischen Fluktuationen um die Vorzugsrichtung wider. Mit dem Erreichen der Schmelztemperatur der Matrix zerfällt die für 10 kOe charakteristische Orientierungsverteilungsfunktion, da die Partikel nicht mehr im Raum fixiert sind, und sich die für 100 Oe zu erwartende Orientierungsverteilungsfunktion einstellt. Schließlich geht das gesamte System – wie auch bei der *ZFC//FW*-Messung – zum superparamagnetischen Verhalten über. Bei beiden Messungen ist der Wert des Moments bei Raumtemperatur mit ca. 54% des maximalen Moments mit dem gemäß Abbildung 4.3(b) zu erwartenden Wert der Magnetisierung bei 100 Oe vergleichbar.

Neben den *ZFC//FW*- und *PHFC//FW*-Messungen wurde zusätzlich die in Abbildung 4.15 gezeigte *ZFC/PHFC//FW*-Messung (rot) durchgeführt. Im Gegensatz zum *PHFC//FW* wird die Probe nicht texturiert. Die Partikel werden durch das Einfrieren der Matrix mit statistischer Orientierung im Raum fixiert. Durch das Anlegen von 10 kOe bei 100 K werden jedoch die Momente in den positiven Halbraum ausgerichtet (vgl. Abbildungen 2.19(d)). In Abbildung 4.15 ist zusätzlich der Unterschied zwischen der *PHFC//FW*- (schwarz) und der *ZFC/PHFC//FW*- Messung (rot) dargestellt. Zunächst fällt die deutliche Differenz der

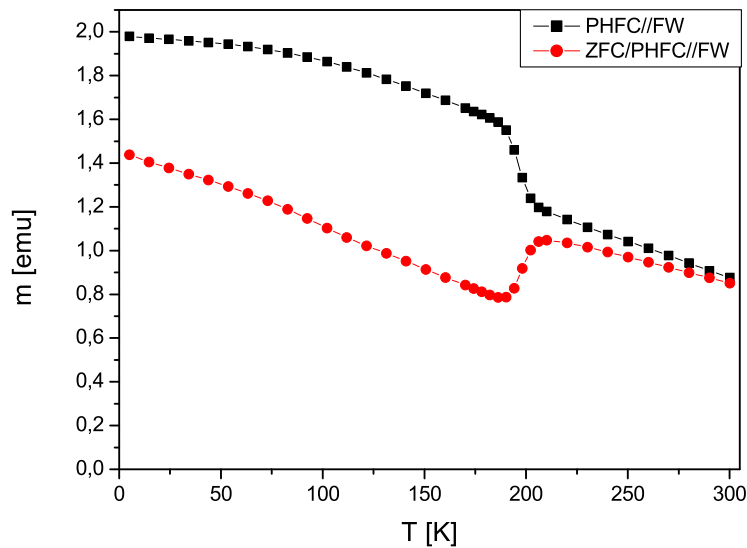


Abbildung 4.15: Die Resultate des jeweiligen *FW* bei 100 Oe der *PHFC//FW*- (schwarz) und *ZFC/PHFC//FW*- Messungen (rot) dokumentieren den hohen Anteil ferromagnetischer Partikel sowie die Texturierbarkeit des Ferrofluids.

beiden Datensätze im Bereich von 5 K bis ca. 180 K ins Auge. Diese belegt deutlich die magnetische Textur im Fall der *PHFC//FW*-Messung. Der Abfall des magnetischen Moments mit steigender Temperatur in beiden Fällen erklärt sich durch die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments, beinhaltet aber auch den zunehmenden Anteil Néelsch relaxierender Partikel. Wenn die feste Matrix letzten Endes ab ca. 180 K schmilzt, bricht, wie weiter oben bereits beschrieben, die magnetische Textur der im Feld eingefrorenen Probe auf Grund der Brownschen Relaxation der ferromagnetischen Partikel zusammen. Dies äußert sich in einem sprunghaften Abfallen des Moments. Bei der mittels *ZFC/PHFC//FW* präparierten Probe zeigt sich hingegen ein sprunghafter Anstieg des Moments in der Nähe des Schmelzpunktes. Dieser lässt sich darauf zurückführen, dass die ferromagnetischen Partikel die eingefrorene isotrope Orientierungsverteilung verlassen und sich zu dem Feld von 100 Oe ausrichten können. Da thermische Fluktuationen dieser Ausrichtung entgegenwirken, nimmt das magnetische Moment mit steigender Tempertur ab, bis sich bei Raumtemperatur in beiden Fällen wieder das zu erwartende superparamagnetische Verhalten des gesamten Systems einstellt.

4.3 Zusammenfassung der Charakterisierung des Ferrofluids

Das verwendete CoFe_2O_4 -Ferrofluid wurde mittels diverser Methoden hinsichtlich der Teilchengrößenverteilung untersucht. Die diesbezüglichen Resultate aus magnetischen, TEM- und SAXS- Messungen [53] stimmen in guter Näherung überein. Zusätzlich legen sie, unter Berücksichtigung der hohen magnetokristallinen Anisotropie, den Schluss nahe, dass die im Ferrofluid dispergierte magnetische Phase zu einem signifikanten Teil aus ferromagnetischen Teilchen besteht. Diese Implikation wurde anhand verschiedener Einfriersequenzen sowie Magnetisierungsmessungen bei niedrigen Temperaturen verifiziert, wenngleich dieser Nachweis eine Extrapolation von Tieftemperaturmesswerten auf Raumtemperaturbedingungen erforderlich machte. Insbesondere wurde aus temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen, basierend auf einem einfachen Modell, der Volumenanteil ferromagnetischer Partikel zum magnetischen Moment bei Raumtemperatur extrapoliert. Es ergibt sich hierfür ein Wert von 0,54 für den Anteil an ferromagnetischen Partikeln am magnetischen Moment. Zusätzlich konnten durch eine Verdünnungsserie und die entsprechenden Magnetisierungs- bzw. Ummagnetisierungsmessungen Hinweise auf vorhandene Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie damit einhergehend eine intrinsische Struktur des Kolloids gewonnen werden.

Durch den hohen Anteil ferromagnetischer – d.h. Brownsch relaxierender – Teilchen stellt das untersuchte Ferrofluid eine gute Basis für die angestrebte Untersuchung der magnetischen Eigenschaften eines neuartigen Ferrogels dar. Diese werden im nächsten Abschnitt vorgestellt und diskutiert. Insbesondere werden die Ergebnisse mit den bereits gezeigten Daten des Ferrofluids verglichen und kritisch erörtert.

5 Ferrogel

Der folgende Abschnitt befasst sich mit dem zentralen Thema dieser Arbeit, den magnetischen Eigenschaften CoFe_2O_4 basierter Ferrogele. Die in Abschnitt 4 vorgestellten Resultate hinsichtlich des zu Grunde liegenden Ferrofluids haben gezeigt, dass ein signifikanter Teil der dispergierten magnetischen Partikel ferromagnetische Eigenschaften besitzt. Geht man davon aus, dass die magnetischen Partikel an die Polymermatrix mechanisch angekoppelt sind, liegt die Vermutung nahe, dass das magnetische Verhalten des korrespondierenden Ferrogels wesentlich von dem superparamagnetischen Verhalten von Ferrofluiden und Magnetit-basierten Ferrogelen [8, 9, 15] bei Raumtemperatur abweicht. Stattdessen wird ein hysteretisches Verhalten erwartet. Diese Vermutung wurde mittels VSM-Messungen überprüft. Daneben wurden – vergleichbar zu [15, 16] – Proben hergestellt, die während der Vernetzungsreaktion einem homogenen Magnetfeld ausgesetzt waren und daher eine magnetische Anisotropie aufweisen. Diese wurden im Gegensatz zu in der Literatur beschriebenen Studien mittels Magnetometrie hinsichtlich einer magnetischen Textur untersucht. Schließlich wird in einem weiteren Schritt qualitativ darauf eingegangen, inwiefern sich diese magnetische Textur bezüglich Torsions- oder Rotationsbewegungen von Ferrogelen im Sinne eines „soft actuators“ einsetzen lässt. Neben diesen Betrachtungen werden in einem zweiten Teil Untersuchungen vorgestellt, welche darauf abzielen, Rückschlüsse hinsichtlich der inneren Struktur des Ferrogels zu ziehen. Des Weiteren wurde untersucht, inwiefern sich Modifikationen der Synthese (z.B. Ferrofluidanteil, Verhältnis von Polymer zu Vernetzer sowie Stärke des Texturierungsfelds) auf die magnetischen Eigenschaften der Ferrogele auswirken. In diesem Kontext kamen verschiedene, die magnetischen Eigenschaften betreffenden, Messroutinen sowie lichtmikroskopische Studien zum Einsatz. Sofern nicht explizit anders erwähnt, wurden alle in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

5.1 Phänomenologische Betrachtungen

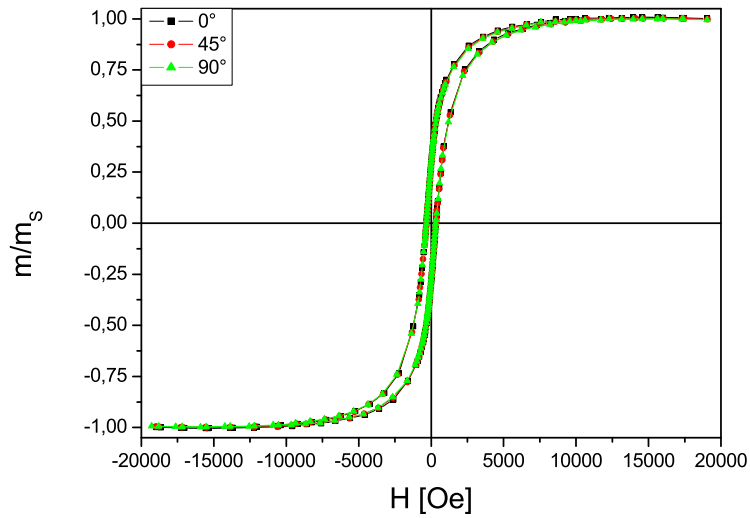
5.1.1 Magnetische Eigenschaften

Wie in Abschnitt 1 bereits beschrieben, handelt es sich bei einem Ferrogel um ein mit einem Ferrofluid aufgequollenes Polymernetzwerk (vgl. Abbildung 1.3). In der gängigen Literatur über Ferrogele (siehe u.a. [8–12, 14–16]) liegt der Fokus des Interesses primär auf der Herstellung von Ferrogelen und deren Verhalten im inhomogenen Magnetfeld, der Synthese von Ferrogelen mit magnetischer Textur und auf den jeweiligen mechanischen Eigenschaften. Die magnetischen Eigenschaften und das Verhalten im homogenen Magnetfeld wurden bislang noch nicht systematisch untersucht. Im Regelfall wird für das magnetische Verhalten von Ferrogelen das des zu Grunde liegenden Ferrofluids angenommen. Da die üblicherweise verwendeten Ferrofluide auf Magnetit basieren, handelt es sich bei den dispergierten Nanoteilchen überwiegend

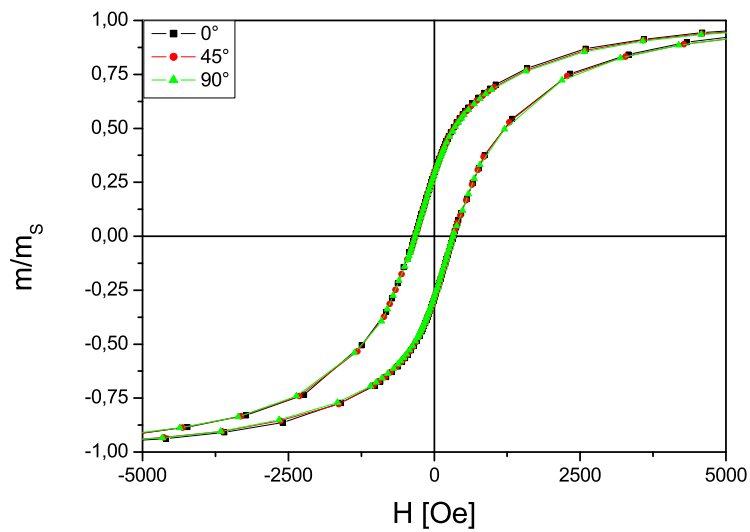
um Néelsch relaxierende superparamagnetische Teilchen und deren Magnetisierungsverhalten bleibt durch den Einbau in eine elastische Matrix unverändert. Im Gegensatz dazu steht die systematische Analyse der magnetischen Eigenschaften und insbesondere das Verhalten im homogenen Magnetfeld von Ferrogelen im Zentrum des Interesses der vorliegenden Arbeit. Um signifikante Unterschiede zum üblichen superparamagnetischen Verhalten erwarten zu dürfen, fiel die Wahl auf das CoFe_2O_4 -Ferrofluid, dessen Eigenschaften in Abschnitt 4 vorgestellt wurden. Insbesondere zeigte sich beim eingefrorenen Ferrofluid der Einfluss der Matrix. Im Folgenden wird zunächst auf ein, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, hergestelltes PVA-Ferrogel mit einem Ferrofluidanteil von 5 vol.% eingegangen. Dabei liegt zunächst das Augenmerk auf der phänomenologischen Beschreibung der magnetischen Eigenschaften des Ferrogels.

Wie für das Ferrofluid wurden auch für das Ferrogel mittels VSM-Messungen im maximal möglichen Feldbereich des Gerätes von -20 kOe bis 20 kOe Magnetisierungsdaten erhoben. In Abbildung 5.1 sieht man, dass sich im Gegensatz zum in Abbildung 4.3 gezeigten superparamagnetischen Verhalten des Ferrofluids für das Ferrogel ein hysteretisches Verhalten des auf das Sättigungsmoment normierten magnetischen Moments in Abhängigkeit vom Feldverlauf ergibt. In Abbildung 5.1(a) ist der gesamte Messbereich und in Abbildung 5.1(b) ist der Ausschnitt von -5000 Oe bis 5000 Oe zu sehen. Für die Koerzitivfeldstärke ergibt sich ein Wert von 324 Oe und die reduzierte Remanenz beläuft sich auf $0,29$. Aus der zu beobachtenden Hysterese folgt, dass die im Ferrofluid Brownsch relaxierenden, ferromagnetischen Partikel zumindest teilweise durch das Polymernetzwerk an einer Rotation in Feldrichtung gehindert werden. Als Ursache für das Blockieren der Brownschen Relaxation sind verschiedene Szenarien denkbar. Einerseits könnte es zu einer chemischen Kopplung zwischen den Polymerketten des Gels und dem Oberflächencoating der Partikel kommen, dessen Natur nicht weiter bekannt ist. Andererseits ist es auch denkbar, dass die Partikel bedingt durch eine mechanische Kopplung, wie z.B. die Maschengröße¹ des Polymernetzes im Raum, fixiert sind. Allerdings ist es anhand der vorliegenden Messungen nicht möglich, die Ursache der Partikel-Gel-Kopplung zu bestimmen. Aufgrund der magnetischen Eigenschaften und der im folgenden Abschnitt gezeigten Untersuchungen hinsichtlich einer mechanischen Manipulation des viskoelastischen Körpers in einem homogenen Magnetfeld ist jedoch eine Kopplung zwischen den magnetischen Partikeln und der Gelmatrix unstrittig. Vergleicht man den gemessenen Wert der reduzierten Remanenz von $0,29$ mit dem mittels Gleichung 4.2 extrapolierten Wert von $0,41$ so fällt auf, dass der gemessene Wert deutlich kleiner ist als der erwartete. Da die Extrapolation von m_R/m_S anhand der in Abbildung 4.7 gezeigten Daten darauf basiert, dass jegliche Teilchenbewegung ausgeschlossen ist, eröffnen sich zwei naheliegende Interpretationsansätze (vergleiche hierzu auch Abschnitt 5.2.3). Einerseits ist es denkbar, dass *nicht alle* Brownschen Partikel an die Matrix gekoppelt sind und sich weiterhin wie in einem Fluid verhalten. Andererseits handelt es sich bei der Matrix nicht um eine rigide, sondern um eine elastische Umgebung. Folglich ist, auch bei einer vollständigen Kopplung aller Brownschen Teilchen, eine teilweise Rotation evtl. gegen eine Rückstellkraft zu erwarten. Dabei stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem magnetischen Drehmoment und

¹In der Literatur wird durchaus von Polymernetzen mit Maschendurchmessern von wenigen nm berichtet [58]. Allerdings sind auch Systeme bekannt, bei welchen der Maschendurchmesser im Mikrometerbereich liegt [59]. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, eine Aussage über den Maschendurchmesser der untersuchten Ferrogele zu treffen.



(a) Gesamter Messbereich.



(b) Ausschnitt von -5000 Oe bis 5000 Oe.

Abbildung 5.1: Im Gegensatz zu den magnetischen Eigenschaften des zu Grunde liegenden Ferrofluids zeigt das magnetische Moment eines CoFe_2O_4 -Ferrogels eine hysteretische Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld. Im Rahmen der Untersuchungen wurde die Probe relativ zum angelegten Magnetfeld um 45° (rot) bzw. 90° (grün) gedreht. Da das Magnetisierungsverhalten keine Abhängigkeit von der Orientierung der Probe zeigt, folgt, dass sich ein solches Ferrogel magnetisch isotrop verhält.

dem – auf Grund der Kopplung an die Matrix – rücktreibenden mechanischen Drehmoment auf die Partikel ein. Durch die aus den elastischen Eigenschaften der Matrix resultierende Rückstellkraft wird das Teilchen aus dieser Gleichgewichtsposition zurückgedreht, wenn das Magnetfeld gegen Null geht. Dies wiederum führt zu einer Verringerung der reduzierten Remanenz, da sich der Beitrag der ausgerichteten magnetischen Momente verringert. Denn die Vorzugsrichtungen orientieren sich durch die Rückstellkraft tendentiell zurück in ihre ursprüngliche, statistisch isotrope Verteilung.

Um sicherzustellen, dass sich die Probe magnetisch isotrop verhält, wurde sie relativ zum Messfeld im VSM gedreht (vgl. Abschnitt 3.2.1 und Abbildung 3.3(b)). In Abbildung 5.1 sind die Messdaten unter drei verschiedenen Winkeln (0° , wie eingebaut, schwarz), um 45° (rot) und 90° (grün) gedrehten Probe gezeigt. Die drei Datensätze unterscheiden sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht, d.h. die makroskopische Probe verhält sich magnetisch isotrop. Folglich heben sich auch die Drehmomente auf die einzelnen Partikel gegenseitig auf, so dass sich das Nettodrehmoment durch das homogene magnetische Feld auf die gesamte Probe zu Null ergibt. So ermöglichen die magnetischen Eigenschaften zwar evtl. Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften der Probe, die Möglichkeit zu einer makroskopischen Manipulation der Probe durch ein homogenes Magnetfeld besteht für ein magnetisch isotropes Ferrogel jedoch nicht.

Um eine solche Manipulation zu ermöglichen, wurde eine Probe mit magnetischer Textur hergestellt. In diesem Fall heben sich die einzelnen Drehmomente auf die magnetischen Partikel nicht mehr gegenseitig auf, sondern sie addieren sich zu einem effektiven makroskopischen Drehmoment, welches sich auf die weiche Gelmatrix übertragen lässt. Erste qualitative Untersuchungen bezüglich eines Drehmomentübertrags auf die Matrix, der zu ihrer Deformation führt, werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Zunächst liegt der Fokus des Interesses weiterhin auf den magnetischen Eigenschaften. In Arbeiten von Collin et al. [15] sowie Varga et al. [16] wurde bereits ein Weg zur Synthese magnetisch texturierter Ferrogele aufgezeigt. Der Nachweis der Textur wurde jedoch in beiden Arbeiten nicht mittels Magnetometrie geführt. Um die magnetische Textur einzustellen und diese anschließend mittels Magnetometrie nachzuweisen, wurde die Probe – wie in Abschnitt 3.1 beschrieben – nach der Initialisierung des Vernetzungsprozesses schnellstmöglich einem homogenen magnetischen Feld ausgesetzt. Dazu wurde das Ferrogel in einem VSM-Probenhalter im Magnetometer in einem Feld von 10 kOe vernetzt. Um die Orientierung der Textur relativ zum Messfeld möglichst gut zu bewahren, blieb die Probe nach der Vernetzung für alle an ihr durchgeführten Messungen im VSM eingebaut. In Abbildung 5.2 sind die Magnetisierungsdaten eines 5 vol.% in einem 10 kOe Feld vernetzten Ferrogeles für verschiedene Winkel Θ zwischen der Vorzugsrichtung der Textur und dem Messfeld gezeigt. Die Daten wurden für die Winkel 0° (schwarz), 45° (rot) und 90° (grün) erhoben. In Tabelle 5.1 sind für diese drei Winkel die charakteristischen Größen, Koerzitivfeldstärke und reduzierte Remanenz, zusammengestellt. Eine genauere Analyse der Winkelabhängigkeit der charakteristischen Größen, insbesondere im Kontext verschiedener Syntheseparameter, wird in Abschnitt 5.2 vorgestellt. Die entsprechenden Daten hinsichtlich dieser Proben sind in den Abbildungen 5.9 und 5.10 zu sehen. Die Winkelabhängigkeit selbst und damit die magnetische Textur der Probe sind im vorliegenden Fall offensichtlich. Inwiefern sich diese makroskopische magnetische Textur durch eine Variation der Synthesebedingungen

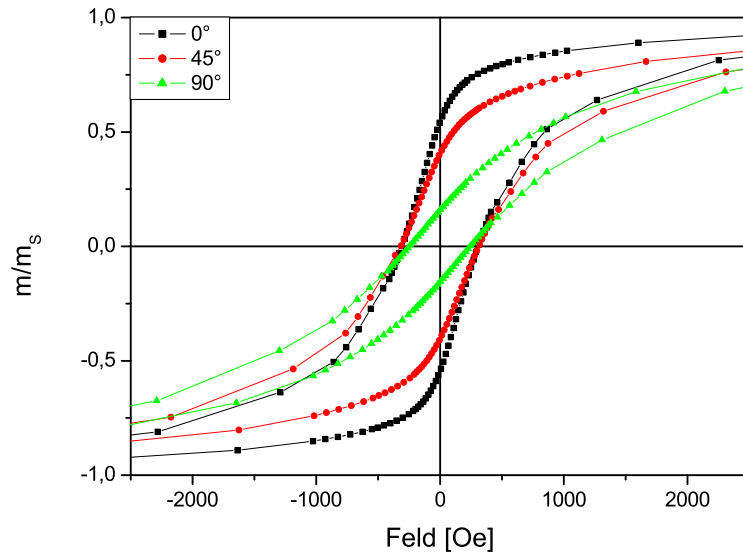


Abbildung 5.2: Die dargestellten Magnetisierungsmessungen des in einem Feld von 10 kOe vernetzten Ferrogels belegen die magnetische Anisotropie der Probe. Die Daten wurden für die Winkel 0° (schwarz), 45° (rot) bzw. 90° (grün) zwischen Messfeld und magnetischer Vorzugsrichtung gemessen.

Θ [$^\circ$]	H_C [Oe]	$\frac{m_R}{m_S}$
0	307	0,55
45	314	0,41
90	246	0,16

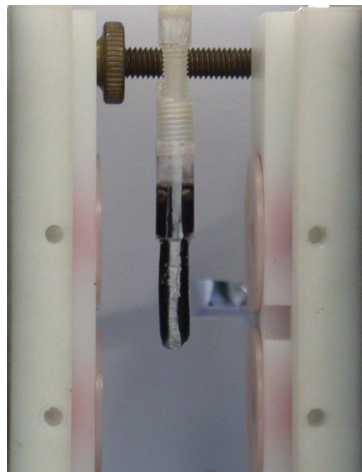
Tabelle 5.1: In der Tabelle sind die charakteristischen Größen für ein anisotropes Ferrogel mit einem Ferrofluidanteil von 5 vol.% zusammengestellt. Die Probe wurde in einem Feld von 10 kOe polymerisiert.

beeinflussen lässt, wird in Abschnitt 5.2.2 erläutert. Im Folgenden werden grundlegende qualitative Untersuchungen vorgestellt, die sich mit der mechanischen Manipulation magnetisch anisotroper Ferrogelproben in einem homogenen Magnetfeld befassen.

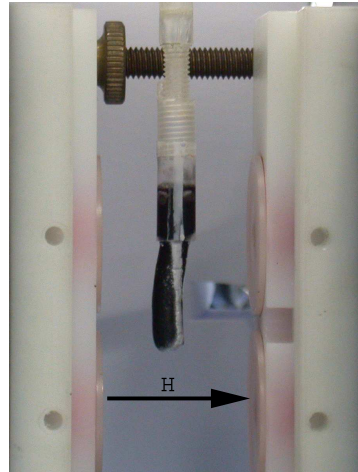
5.1.2 Deformation im homogenen Magnetfeld

Wie von Zrínyi et al. [8–12] gezeigt wurde, ist es ohne weiteres möglich, in einem inhomogenen Magnetfeld ein Ferrogel zu deformieren. Im inhomogenen Feld sind durch Kelvinkräfte auf die magnetischen Partikel die translatorischen Freiheitsgrade entlang des Feldgradienten zugänglich. In einem homogenen Magnetfeld wirkt jedoch keine Kraft, sondern es wird gemäß Gleichung 2.32 ein Drehmoment auf die magnetischen Momente übertragen, welches versucht diese parallel zum angelegten Feld auszurichten. Um mittels dieses Drehmoments die weiche elastische Matrix zu deformieren, bedarf es ferromagnetischer Teilchen, die an das Polymernetz gekoppelt sind. Dass diese Bedingungen in dem betrachteten System erfüllt sind, wurde im vorherigen Abschnitt gezeigt. Bei einem magnetisch isotropen Gel ist jedoch keine makroskopische Deformation der Matrix zu erwarten, da sich die einzelnen Drehmomente auf die jeweiligen Träger eines magnetischen Moments gegenseitig aufheben. Bei einem magnetisch anisotropen Ferrogel hingegen sollte das magnetische Drehmoment, welches eine Rotation der ferromagnetischen Partikel verursacht, zu lokalen Scherungen der weichen Gelmatrix führen, die sich zu einer makroskopischen Deformation aufaddieren. Dazu wurde in einem ersten Experiment ein magnetisch texturiertes Gel in einem Kunststoffzylinder hergestellt. Das Ferrogel hatte einen Ferrofluidanteil von 5 vol.% und wurde unter dem Einfluss eines externen Felds von 10 kOe vernetzt. Im Anschluss wurde der Kunststoffmantel entfernt und der Ferrogelzylinder wurde, wie in Abbildung 5.3 zu sehen ist, an seinem oberen Ende im VSM befestigt. Die Probe wurde im VSM so orientiert, dass das homogene Magnetfeld des VSMs senkrecht zur magnetischen Textur des Ferrogelzylinders steht. In Abbildung 5.3(a) ist die Probe gezeigt, ohne dass ein Feld anliegt. Der weiße Strich dient zur Visualisierung der Bewegung und wurde mittels handelsüblicher Sprühfarbe aufgetragen. Wie Abbildung 5.3(b) zeigt, führt das Anlegen eines Felds von 2 kOe zu einer Torsion des Ferrogels. Die Änderung des Felds auf -2 kOe bewirkt eine Torsion in die entgegengesetzte Richtung (vgl. Abbildung 5.3(c)). Schließlich belegt Abbildung 5.3(d), welche dem Fall im Nullfeld nach Anlegen der beiden Felder entspricht, dass die Deformation des texturierten Ferrogels unter dem Einfluss eines homogenen Magnetfelds weitestgehend reversibel vonstatten geht.

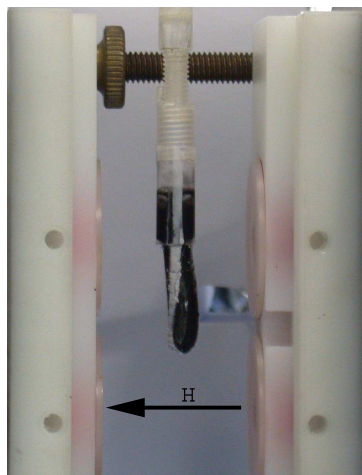
Hinsichtlich einer Deformation im homogenen Feld wurden neben den gerade vorgestellten Torsionsexperimenten qualitative Untersuchungen bezüglich anderer Drehbewegungen durchgeführt. Dazu wurden, durch den in Abbildung 5.4 schematisch gezeigten Aufbau, die Randbedingungen einer möglichen Bewegung modifiziert. In diesem Aufbau wurde der Spalt zwischen einem Plexiglashohlzylinder und einem sich zentrisch darin befindenden Plexiglasstab mit Ferrogel gefüllt. Das Ferrogel hatte einen Ferrofluidanteil von 5 vol.%. Der gesamte Aufbau befand sich während der Polymerisation in einem homogenen Magnetfeld von 10 kOe. Das nunmehr texturierte Ferrogel haftet in seinem Zentrum an dem Plexiglasstab und trägt den Plexiglashohlzylinder. Der Stab wurde an seinem oberen Ende im VSM fixiert (siehe Abbildung 5.5). Das Anlegen eines homogenen Felds senkrecht zur Anisotropierichtung führt zu einer Rotation des Hohlzylinders durch die Deformation des Ferrogels als Response auf das homogene Magnetfeld. In Abbildung 5.5(a) ist der Aufbau im Nullfeld zu sehen. Zum Vergleich zeigt Abbildung



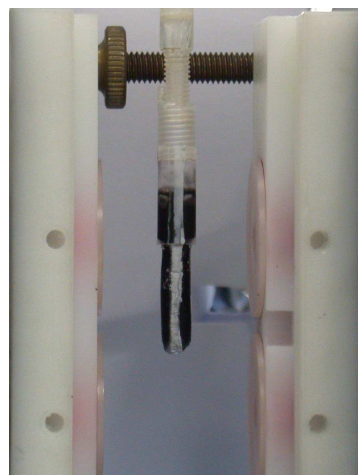
(a) 0 Oe



(b) 2000 Oe



(c) -2000 Oe



(d) 0 Oe

Abbildung 5.3: Der magnetisch texturierte Ferrogelzylinder wurde an seinem oberen Ende im VSM fixiert. Das Anlegen eines homogenen Felds führt zu einer Torsion der Probe (b). Wird das Vorzeichen des angelegten Felds geändert, so geht dies mit der entsprechenden Umkehr der Torsionsrichtung einher (c). Die Deformation der Probe ist allem Anschein nach reversibel (d).

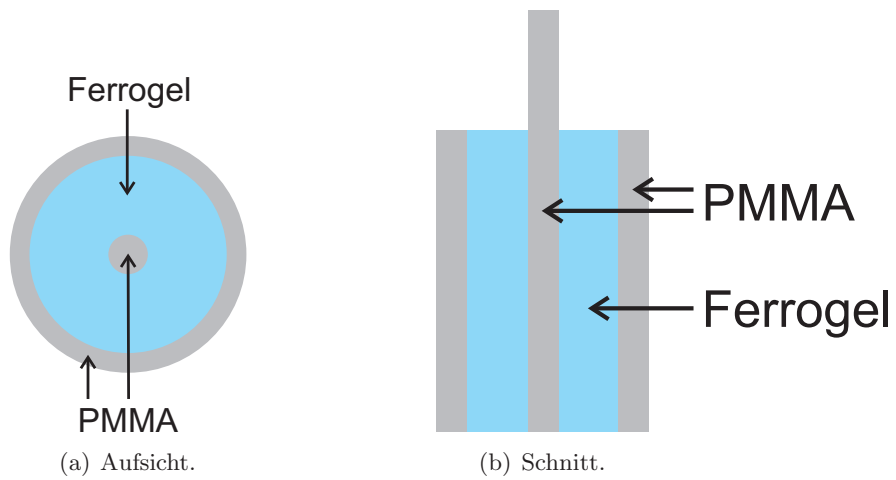


Abbildung 5.4: Dargestellt ist der schematische Aufbau zur Umsetzung einer Rotationsbewegung eines texturierten Ferrogels in einem homogenen Magnetfeld.

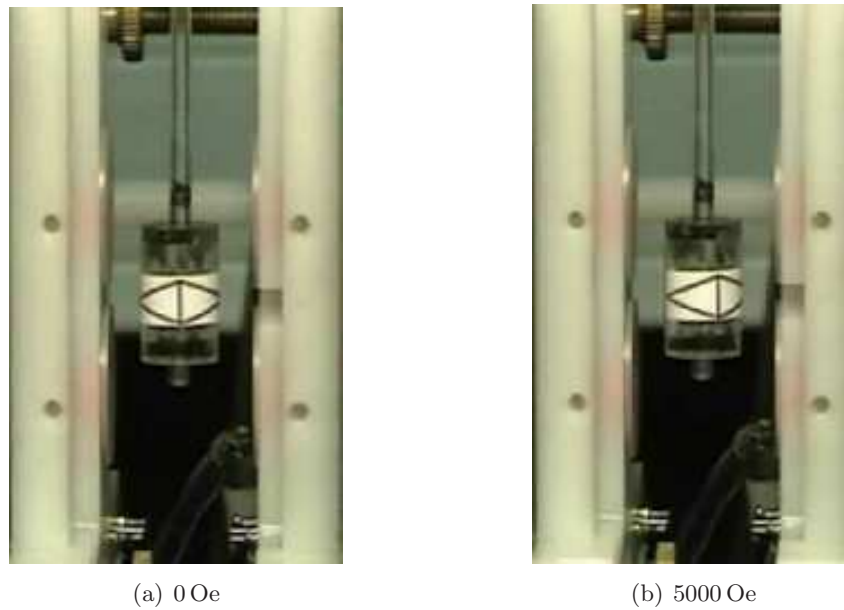


Abbildung 5.5: Mit Hilfe des in Abbildung 5.4 gezeigten Aufbaus lässt sich durch das magnetisch texturierte Ferrogel eine Rotation des PMMA-Mantels im homogenen Magnetfeld (in Bild (b) von links nach rechts) bewerkstelligen.

5.5(b) den Aufbau unter dem Einfluss eines homogenen Magnetfelds von 5 kOe senkrecht zur magnetischen Texturrichtung des Ferrogels. Neben der in Abbildung 5.3 gezeigten Torsion des Ferrogels kann man also durch geschickte Wahl der Randbedingungen noch weitere Drehdeformationen durch den Einfluss eines homogenen Magnetfelds erzielen.

Damit wurde gezeigt, dass neben den von Zrínyi et al. [8–12] beobachteten Freiheitsgraden der Translation im inhomogenen Feld auch die Freiheitsgrade einer Drehbewegung in einem homogenen Magnetfeld zugänglich sind. Dazu wird die Möglichkeit genutzt, der Probe im Verlauf der Synthese eine makroskopische magnetische Anisotropie einzuprägen.

Neben den bisherigen qualitativen Resultaten hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften und der makroskopischen Deformation des Ferrogels im homogenen Feld wird nun im folgenden Abschnitt auf die Unterschiede der magnetischen Eigenschaften von Ferrogelen in Abhängigkeit von den Syntheseparametern eingegangen.

5.2 Einfluss von Syntheseparametern auf das magnetische Verhalten eines Ferrogels

Nachdem im vorherigen Abschnitt zunächst qualitativ das Magnetisierungsverhalten des CoFe_2O_4 basierten Ferrogels vorgestellt wurde, werden im Folgenden Untersuchungen vorgestellt, welche zum einen den Sachverhalt beleuchten, inwiefern sich die magnetischen Eigenschaften durch externe Manipulationen während der Synthese einstellen lassen und zum anderen indirekte Rückschlüsse auf die intrinsische Struktur des Materials zulassen. Um dies zu bewerkstelligen, kam neben Magnetisierungsmessungen die Lichtmikroskopie zum Einsatz. Das besondere Augenmerk lag dabei auf Variationen der Syntheseparameter, wie z.B. des Ferrofluidanteils und der Stärke des während der Polymerisation angelegten Felds.

5.2.1 Einfluss des Ferrofluidanteils

Zunächst wird darauf eingegangen, inwiefern der Anteil an Ferrofluid in einem Gel, dessen PVA zu GDA Verhältnis jeweils 400 beträgt, die magnetischen Eigenschaften des Systems beeinflusst, bzw. wie sich die Zugabe und Vernetzung des Polymers auf das Magnetisierungsverhalten der jeweiligen Probe auswirkt. Im Zug dieser Untersuchungen wurde der Volumenanteil an Ferrofluid sukzessive erhöht, wodurch die Gelmatrix gleichzeitig weicher wurde. Dabei wurden magnetisch isotrope Proben mit 5 vol.%, 25 vol.%, 50 vol.%, 75 vol.% und das konzentrierte Ferrofluid vermessen und miteinander verglichen. Für jede Probe wurden Magnetisierungsmessungen in einem Feldbereich von -20 kOe bis 20 kOe aufgenommen. Die jeweiligen Daten sind in Abbildung 5.6 für die Felder zwischen -400 Oe und 400 Oe aufgetragen. Zu erkennen ist, dass die Fläche innerhalb der Hysterese mit steigendem Ferrofluidanteil immer stärker abnimmt, bis die Hysterese im Fall des Ferrofluids ohne Polymer schließlich in das bekannte superparamagnetische Verhalten übergeht. Aus diesen Messungen wurden die charakteristischen Größen Koerzitivfeldstärke und reduzierte Remanenz extrahiert. Diese sind in Abbildung 5.7 gegen den Volumenanteil an Ferrofluid aufgetragen. Betrachtet man zunächst die in Abbildung 5.7(a) gezeigte Koerzitivfeldstärke, so fällt auf, dass die gemessene Koerzitivfeldstärke mit abnehmendem Ferrofluidanteil, also steigender Elastizität, von 100 vol.% auf 75 vol.% zunächst nur geringfügig ansteigt. Anschließend nimmt die Feldstärke

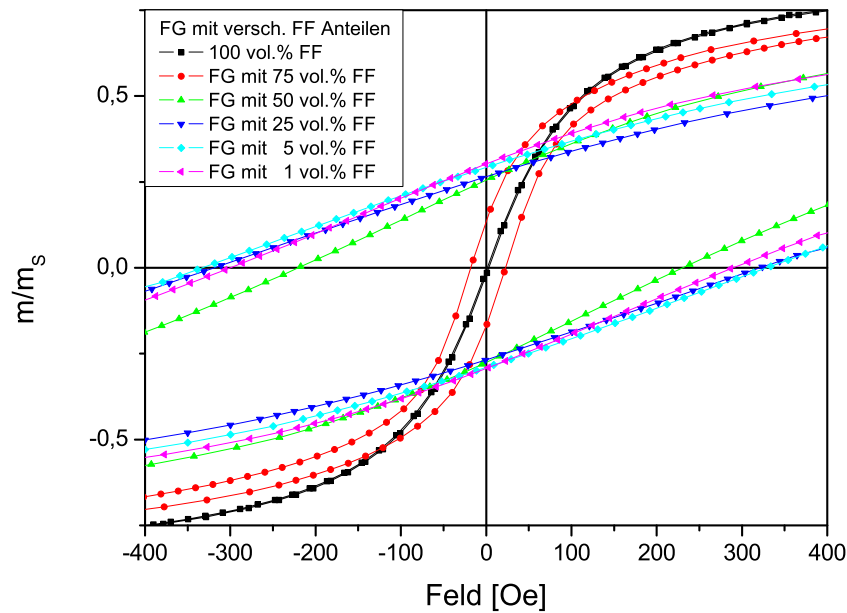
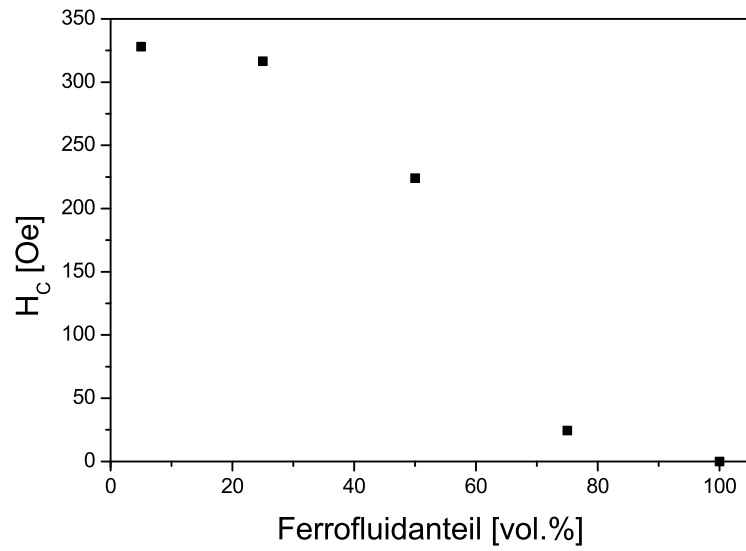


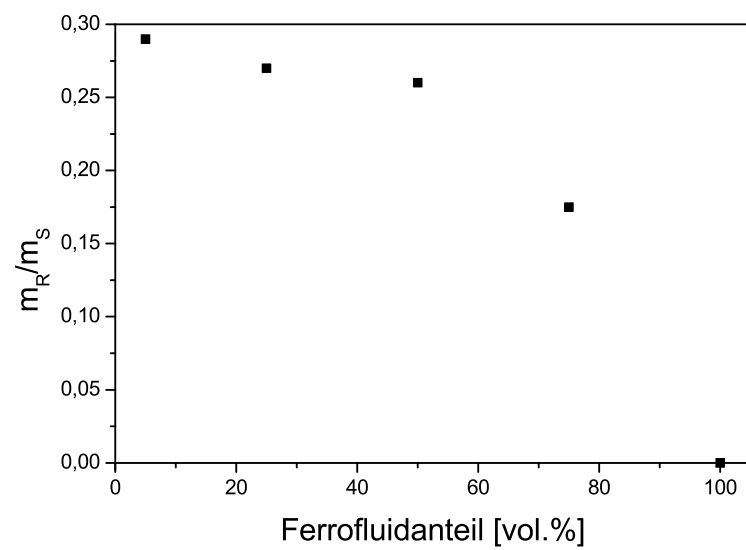
Abbildung 5.6: Ein Ausschnitt der Magnetisierungsdaten für isotrope Ferrogelproben mit einem Ferrofluidanteil von 5 vol.%, 25 vol.%, 50 vol.% bzw. 75 vol.% sowie für das konzentrierte Ferrofluid.

stark zu, bis sie ab ca. 25 vol.% in eine Sättigung geht. Im Fall der in Abbildung 5.7(b) dargestellten reduzierten Remanenz geht der Anstieg der Werte mit geringer werdender Menge an Ferrofluid deutlich schneller vonstatten. Bereits bei einem Ferrofluidanteil von 75 vol.% sind ca. 50 % des später beobachteten Maximalwerts der reduzierten Remanenz erreicht. Für die Koerzitivfeldstärke ist dies erst für einen deutlich geringeren Anteil Ferrofluid zu beobachten. Zusätzlich tritt das Sättigungsverhalten für die reduzierte Remanenz bereits bei ca. 50 vol.% Ferrofluid ein. Warum sich die Abhängigkeit der beiden charakteristischen Größen vom Ferrofluidanteil quantitativ unterscheidet, ist a priori nicht klar und lässt Raum für Annahmen.

Generell nimmt mit steigendem Ferrofluidanteil der Schermodul der Gele ab, bis bei 100 vol.% Ferrofluid ein vollständig viskoses Verhalten erreicht ist; d.h. bei Proben mit einem geringeren Ferrofluidanteil, also einem höheren Schermodul wirkt eine größere Rückstellkraft auf die isotrop orientierten Partikel, wenn ein magnetisches Feld angelegt wird. Ist dieses Feld hinreichend groß, so können die Partikel bedingt durch die große Rückstellkraft dem Feld nicht mehr folgen und es kann zu einer Ummagnetisierung eines Großteils der Teilchen kommen. Dadurch liefern diese Teilchen anschließend einen Beitrag zur reduzierten Remanenz. Bei Proben mit geringerem Schermodul hingegen kann ein größerer Anteil der Teilchen dem angelegten Feld folgen, wodurch weniger Partikel ummagnetisieren. Folglich ist in diesem Fall auch der Beitrag zur reduzierten Remanenz geringer. Die Abnahme von Koerzitivfeldstärke und reduzierter Remanenz mit geringer werdendem Schermodul bzw. größer werdender Viskosität ist also



(a) Koerzitivfeldstärke gegen Ferrofluidanteil.



(b) Reduzierte Remanenz gegen Ferrofluidanteil.

Abbildung 5.7: Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke und der reduzierten Remanenz vom Volumenanteil an Ferrofluid im Ferrogel.

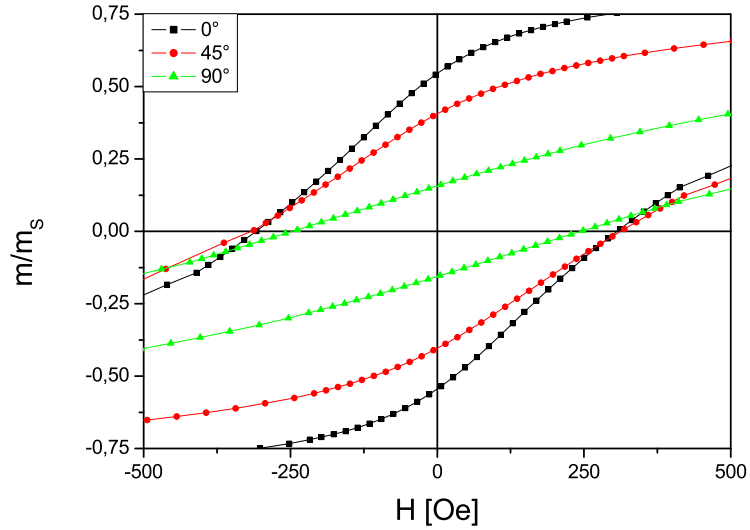
mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den daher geringer werdenden Anteil umzumagnetisierender Partikel zurückzuführen.

Um Hinweise auf die Struktur des Systems zu erhalten, wurden neben magnetischen Messungen lichtmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, welche in Abschnitt 5.2.2 vorgestellt werden. Zunächst wird auf den Einfluss des Vernetzungsfelds auf die Eigenschaften der magnetischen Anisotropie der Ferrogele eingegangen.

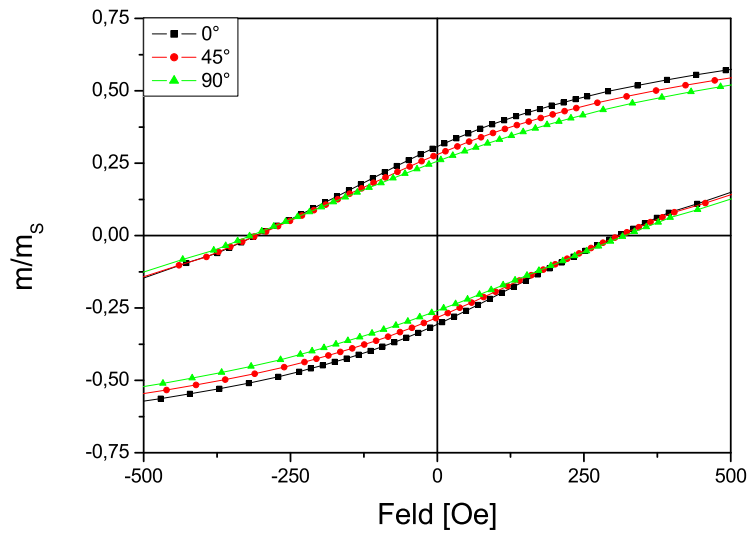
5.2.2 Anisotropie

Wie in Abschnitt 5.1 bereits gezeigt, verhält sich ein CoFe_2O_4 basiertes PVA-Ferrogel magnetisch anisotrop, sofern die Vernetzungsreaktion unter dem Einfluss eines homogenen magnetischen Felds vonstatten geht. Im Folgenden wird diese magnetische Anisotropie dahingehend untersucht, inwiefern sie von der Stärke des während der Vernetzung angelegten Felds abhängt. Dazu wurden zunächst Gele mit einem Ferrofluidanteil von 5 vol.% unter dem Einfluss eines Felds von 0 Oe, 200 Oe, 500 Oe, 1 kOe bzw. 10 kOe vernetzt und hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften vermessen. Für alle diese Proben wurden vollständige Magnetisierungsmessungen in einem Feldbereich von -20 kOe bis 20 kOe in Abhängigkeit vom Winkel zwischen der magnetischen Vorzugsrichtung und dem Messfeld (vgl. Abbildung 3.3(b)) durchgeführt. Der untersuchte Winkelbereich erstreckt sich von 0° bis 90° . Exemplarisch sind in Abbildung 5.8(a) für die 10 kOe- und in Abbildung 5.8(b) für die 200 Oe-Probe je die Messdaten für 0° , 45° und 90° dargestellt. Bereits beim Vergleich der Messdaten dieser beiden ausgesuchten Fälle erkennt man sofort, dass sich bei der in einem Feld von 200 Oe vernetzten Probe fast keine magnetische Anisotropie mehr zeigt. Die Koerzitivfeldstärke zeigt keinen signifikanten Unterschied mehr für die verschiedenen Richtungen. Lediglich in der reduzierten Remanenz lassen sich auf den ersten Blick noch kleinere Unterschiede ausmachen, die auf eine während der Synthese induzierte magnetische Anisotropie deuten. Im Gegensatz dazu manifestiert sich bei der 10 kOe Probe in beiden charakteristischen Größen ganz offensichtlich die induzierte magnetische Textur.

Um dies tiefergehend zu untersuchen, wurden für alle Proben die jeweiligen winkelabhängigen Magnetisierungsmessungen hinsichtlich der charakteristischen Größen Koerzitivfeldstärke und reduzierte Remanenz ausgewertet. In Abbildung 5.9 sind die winkelabhängigen Daten der Koerzitivfeldstärke für die verschiedenen Proben aufgetragen. Die Daten hinsichtlich des in einem 10 kOe Feld vernetzten Ferrogels (schwarz) zeigen, dass die Koerzitivfeldstärke mit größer werdendem Winkel zwischen Textur und Messfeld zunächst leicht ansteigt, bis sie bei ca. 50° ein schwach ausgeprägtes Maximum erreicht hat. Anschließend fallen die Werte rapide ab, bis sie wie erwartet bei 90° ein deutliches Minimum erreichen. Die Winkelabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke für die in 1 kOe hergestellte Probe (rot) verläuft im Wesentlichen analog zu der 10 kOe-Probe. Allerdings sind die Extremwerte nicht so deutlich ausgeprägt und das Maximum ist bereits früher, nämlich bei ca. 40° zu beobachten. Die 500 Oe-Probe (grün) zeigt hingegen ein anderes Verhalten. In dem Fall steigt die Koerzitivfeldstärke mit größer werdendem Winkel immer weiter an, bis es bei 90° ein Maximum erreicht. Auf vergleichbare Weise, allerdings mit einem weniger ausgeprägten Maximum, verhält sich die 200 Oe Probe (blau). Das ohne Feld hergestellte Ferrogel (türkis) zeigt, wie erwartet, keine Winkelabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke. Dieser Sachverhalt spiegelt die magnetische Isotropie dieser Probe wider. Neben der Koerzitivfeldstärke wurde auch die reduzierte Remanenz in Abhängigkeit vom Winkel zwischen



(a) Vernetzungsfeld 10 kOe.



(b) Vernetzungsfeld 200 Oe.

Abbildung 5.8: Magnetisierungsmessungen für zwei Proben mit 5 vol.% Ferrofluidanteil, die unter dem Einfluss eines 10 kOe (a) bzw. 200 Oe (b) starken Magnetfelds vernetzt wurden. Gezeigt sind die Daten für 0° , 45° und 90° relativ zur durch das während der Vernetzung angelegte Magnetfeld erzeugten Vorzugsrichtung der magnetischen Momente.

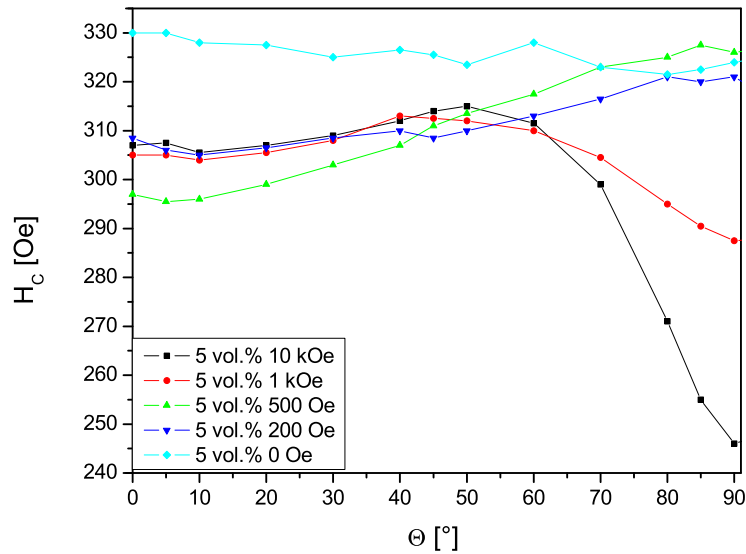


Abbildung 5.9: Aus Magnetisierungsmessungen extrahierte Koerzitivfeldstärke für die unter verschiedenen Feldern vernetzten Ferrogel in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Vorzugsrichtung und Messfeld.

magnetischer Textur und Messfeld ermittelt. Die entsprechenden Daten sind in Abbildung 5.10 gezeigt. Man beobachtet bei jeder anisotropen Probe ein Minimum bei 90° . Auffällig ist, dass mit abnehmender Feldstärke des während der Polymerisation angelegten Felds der Maximalwert der reduzierten Remanenz bei 0° stetig abnimmt und das Minimum immer schwächer ausgeprägt ist. Die Daten der im Nullfeld hergestellten Probe belegen auch in diesem Fall die magnetische Isotropie der Probe.

Zusätzlich zu den Magnetometermessungen wurden die unter den entsprechenden Feldern vernetzten Proben lichtmikroskopisch untersucht. In Abbildung 5.11 sind die entsprechenden Aufnahmen gezeigt. Zunächst fällt auf, dass das Ferrogel auf makroskopischer Skala inhomogen ist. Vergleichbare Beobachtungen wurden bereits bei magnetitbasierten Ferrogelen gemacht [15, 60]. Während sich im feldfreien Fall sphärische Ferrogelbereiche zeigen, werden mit wachsendem Feld immer stärker ausgeprägte lineare Strukturen beobachtet. Dies legt den Schluss nahe, dass sich unter dem Einfluss des äußeren Magnetfelds innerhalb des Ferrogels Ketten aus magnetischen Partikeln aufbauen.

Stellt man die Frage nach der Art des Ummagnetisierungsprozesses, so führt eine exemplarische Betrachtung der Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke vom Winkel zwischen Messfeld und Texturrichtung (vgl. Abbildung 5.9) der 10 kOe-Probe zu folgendem Schluss: Das beobachtete Maximum bei ca. 50° wird im Fall der kohärenten Rotation eines Eindomänenteilchens nicht vorausgesagt. Allerdings verlaufen die Daten vergleichbar zu den Ergebnissen theoretischer Rechnungen für das Ummagnetisierungsverhalten im „curling mode“ [61]. Aber es bleibt anzumerken, dass die physikalischen Gegebenheiten in einem texturierten Ferrogel bei weitem nicht der in der Theorie angenommenen Situation entsprechen. Es liegen u.a. Teilchen mit kubischer

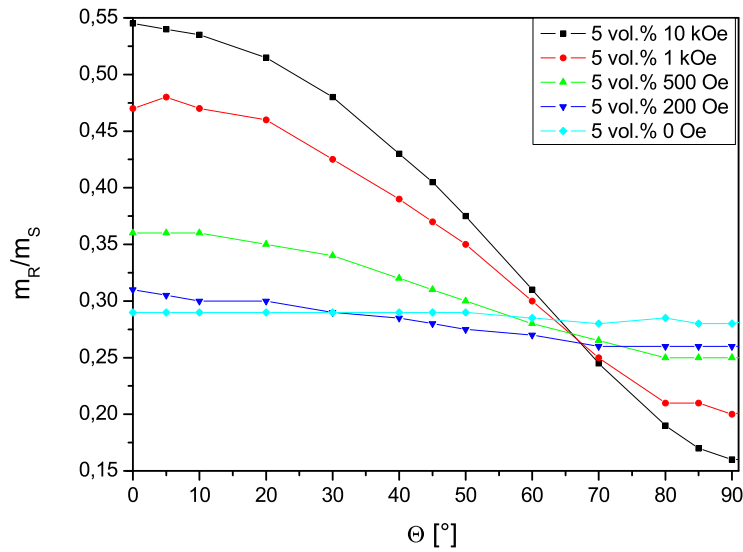
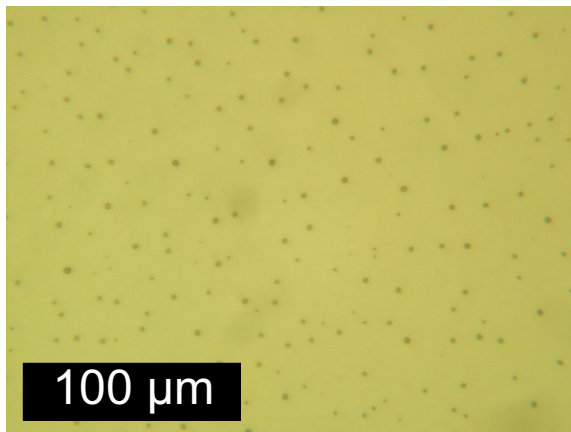


Abbildung 5.10: Aufgetragen ist die reduzierte Remanenz der unter verschiedenen Feldern vernetzten Proben gegen den Winkel zwischen Messfeld und Textur.

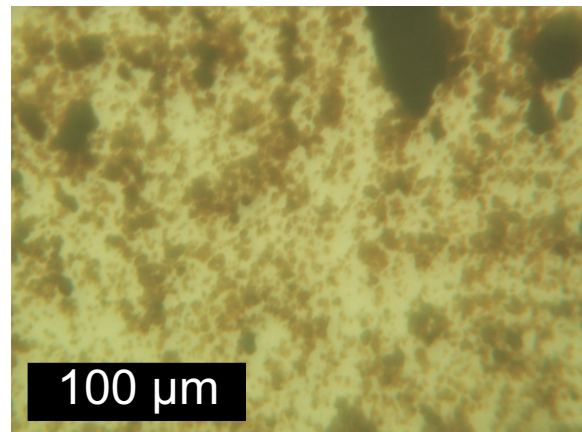
Anisotropie vor, die genaue Winkelverteilung der magnetischen Momente ist nicht bekannt und zusätzlich muss davon ausgegangen werden, dass Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen vorhanden sind. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass eine Vielzahl möglicher Ummagnetisierungsprozesse für die untersuchten CoFe_2O_4 -Partikel in der Gelmatrix existieren. Daher ist es nicht möglich, die Winkelabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke tiefergehend zu analysieren und eventuell einem Ummagnetisierungsprozess zuzuordnen. Lediglich qualitative Aussagen hinsichtlich der durch die Synthesebedingungen implizierten magnetischen Anisotropie lassen sich treffen. Außerdem zeigen diese Ergebnisse, dass das magnetische Anisotropieverhalten einer makroskopischen Probe durch die Synthese gezielt eingestellt werden kann.

Werden nun die lichtmikroskopischen Untersuchungen (Abbildung 5.11) im Kontext der Winkelabhängigkeit der reduzierten Remanenz betrachtet, fällt auf, dass das charakteristische Verhalten der reduzierten Remanenz am stärksten für die Proben (vernetzt unter 10 kOe bzw. 1 kOe) ausgeprägt ist (Abbildung 5.10), für die auch die deutlichsten linearen Strukturen beobachtet werden (Abbildungen 5.11(e) und 5.11(d)). Daher liegt der Schluss nahe, dass Kettenbildung zu einer dominanten uniaxialen magnetischen Anisotropie führen könnte. Schätzt man jedoch diesen Anisotropiebeitrag mit einem einfachen Stoner-Wohlfarth-Modell ab (Details hierzu sind in Abschnitt 2.1.3 zu finden), stellt man fest, dass die damit verbundene effektive Anisotropiekonstante maximal eine Größenordnung von 10^4 J/m^3 erreicht. Damit ist sie deutlich kleiner als die Kristallanisotropiekonstante von CoFe_2O_4 , welche nach [20] $1,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ beträgt. Demzufolge ist unabhängig von einer möglichen Kettenbildung die kristalline Anisotropie der dominante Beitrag am Anisotropieverhalten des Ferrogels.

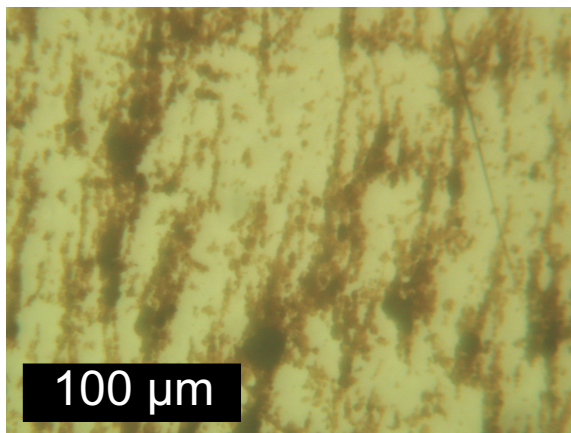
Neben Ferrogelen mit einem Volumenanteil von 5 vol.% Ferrofluid wurden zum Vergleich Proben mit 50 vol.% Ferrofluidanteil vermessen. Es wurden lediglich zwei Proben exemplarisch



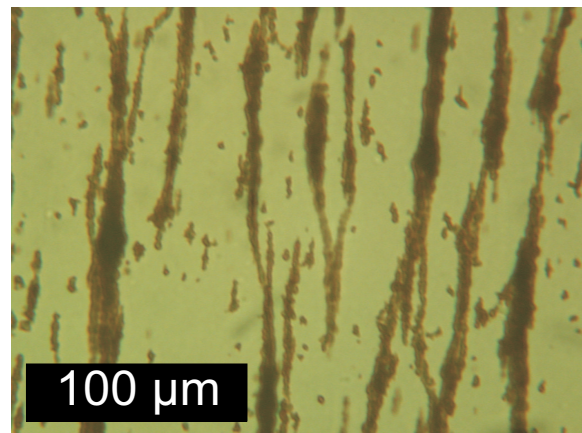
(a) 0Oe



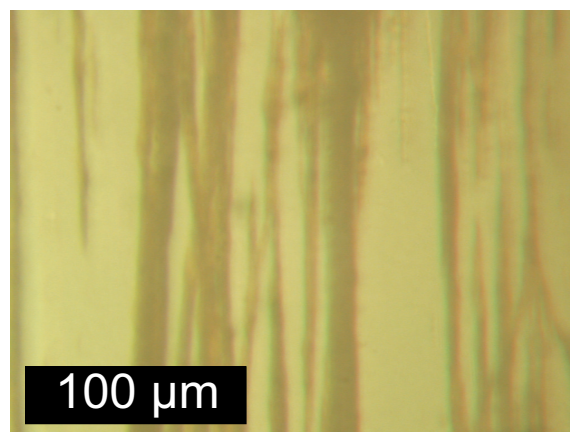
(b) 200Oe



(c) 500Oe



(d) 1kOe



(e) 10kOe

Abbildung 5.11: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Ferrogelproben, welche unter verschiedenen Feldern auf einem Siliziumwafer vernetzt wurden. Mit größer werdendem Feld bilden sich in dem makroskopisch inhomogenen System lineare Strukturen immer stärker aus.

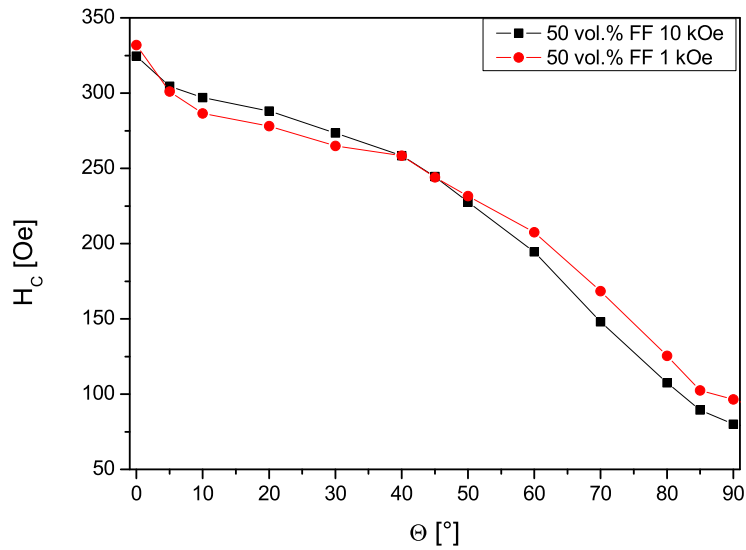


Abbildung 5.12: Winkelabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke für Ferrogelproben mit 50 vol.% Ferrofluidanteil. Die Proben wurden unter einem Feld von 10 kOe bzw. 1 kOe vernetzt.

untersucht, welche unter einem Feld von 10 kOe bzw. 1 kOe vernetzt wurden. In Abbildung 5.12 ist die Koerzitivfeldstärke und in Abbildung 5.13 ist die reduzierte Remanenz jeweils in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen der magnetischen Textur und dem angelegten Feld gezeigt. Vergleicht man die Winkelabhängigkeit der charakteristischen Größen der 10 kOe- (schwarz) und der 1 kOe- (rot) Probe, so fällt sofort auf, dass sie sich – im Gegensatz zu den in den Abbildungen 5.9 und 5.10 gezeigten Daten hinsichtlich der Ferrogele mit einem Ferrofluidanteil von 5 vol.% – nur geringfügig unterscheiden. In beiden Fällen fällt die Koerzitivfeldstärke zunächst schnell ab, während sie von ca. 20° bis 40° eine geringere Steigung aufweist. Ab ungefähr 40° fallen die Daten wieder stärker ab und erreichen bei 90° das erwartete Minimum. Die reduzierte Remanenz hingegen fällt zunächst langsam ab, dann schneller und erreicht bei 90° ein Minimum.

Neben dem Vergleich von Ferrogelen, bei denen der Ferrofluidanteil konstant gehalten wurde und die unterschiedlichen Vernetzungsfeldern ausgesetzt waren, wurden die Unterschiede untersucht, welche sich für Ferrogele ergeben, die unter dem gleichen Feld vernetzt wurden, aber einen unterschiedlichen Ferrofluidanteil besitzen. Diesbezüglich sind in den Abbildungen 5.14 und 5.15 die winkelabhängigen Daten der Koerzitivfeldstärke bzw. der reduzierten Remanenz für eine 5 vol.% (schwarz) und eine 50 vol.% (rot) Probe dargestellt, welche jeweils unter einem Feld von 10 kOe vernetzt wurden. Betrachtet man zunächst die in Abbildung 5.14 gezeigte Koerzitivfeldstärke, so fällt auf, dass sich die beiden Kurven sowohl qualitativ als auch quantitativ klar voneinander unterscheiden. Der Anfangswert der beiden Kurven bei 0° befindet sich zwar in der gleichen Größenordnung, jedoch fallen die 50 vol.% Daten stetig ab, bis sie das Minimum erreicht haben. Die Daten der 5 vol.% Probe steigen jedoch zunächst leicht an, bevor sie ab ca. 50° in das Minimum abfallen. Die Minima unterscheiden sich deutlich

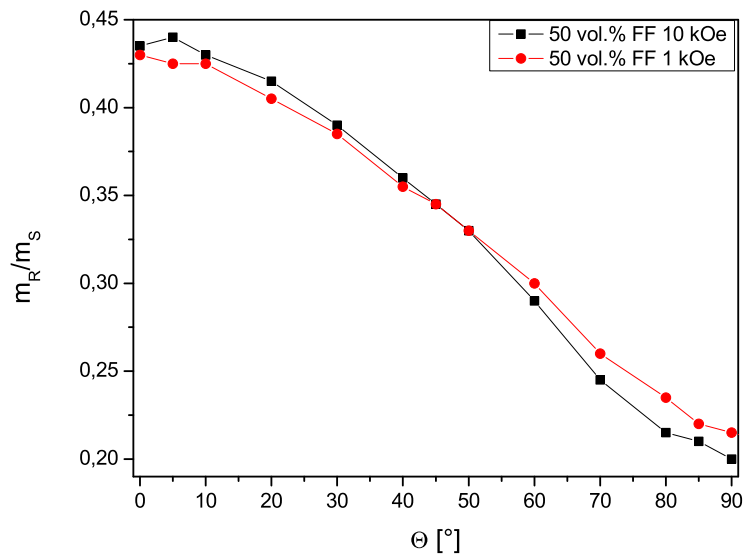


Abbildung 5.13: Winkelabhängigkeit der reduzierten Remanenz für Ferrogelproben mit 50 vol.% Ferrofluidanteil. Die Proben wurden unter einem Feld von 10 kOe bzw. 1 kOe vernetzt.

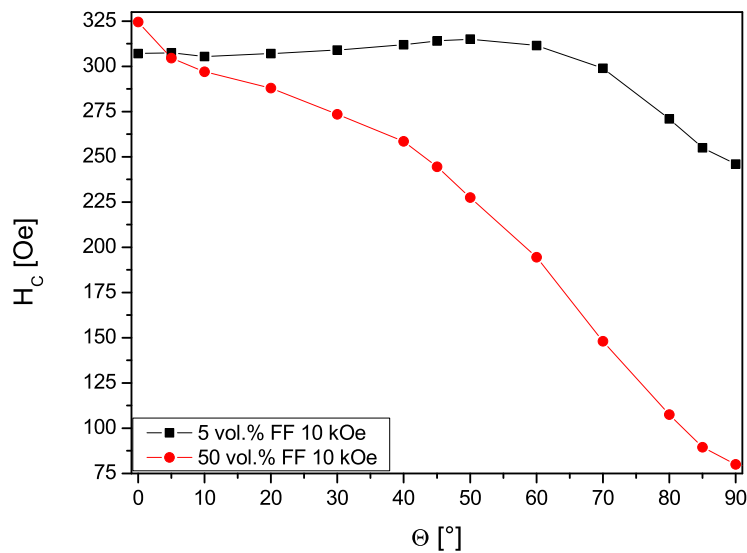


Abbildung 5.14: Hier ist für ein Vernetzungsfeld von 10 kOe die Koerzitivfeldstärke gegen den Winkel zwischen Textur und Messfeld für je eine Ferrogelprobe mit 5 vol.% und 50 vol.% Ferrofluid aufgetragen.

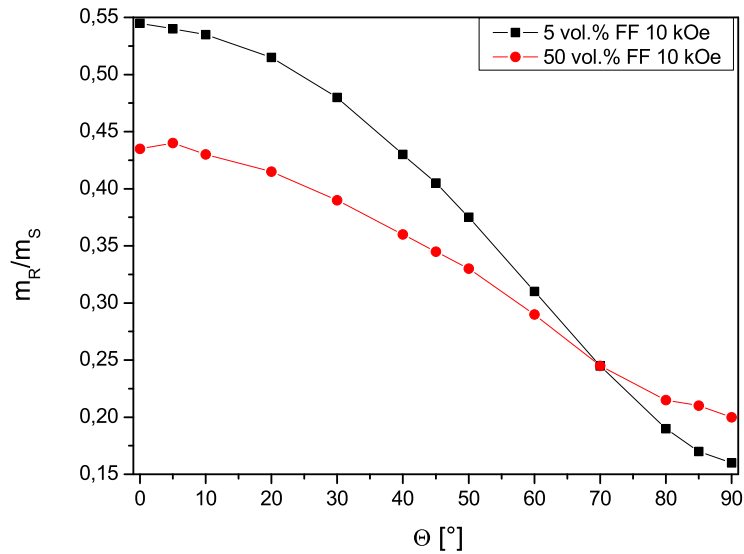


Abbildung 5.15: Für Ferrogelproben mit einem Ferrofluidanteil von 5 vol.% bzw. 50 vol.% ist die reduzierte Remanenz gegen den Winkel gezeigt. Beide Proben wurden unter einem Feld von 10 kOe vernetzt.

in ihrem Betrag. Zwischen ihnen liegt eine Differenz von 166 Oe. Auf welchen intrinsischen Mechanismen dieses Verhalten beruht ist unklar. Lediglich Spekulationen sind möglich. Denkbar ist, dass die ausgeprägteren Maxima in den Winkelabhängigkeiten der Koerzitivfeldstärke und der reduzierten Remanenz im Fall der 50 vol.% Probe mit einer geringeren Rückstellkraft des Polymernetzwerks auf die magnetischen Partikel bzw. mit einer schlechteren Ankopplung der Teilchen an das Polymernetz einhergehen. Wodurch das beobachtete Verhalten nun allerdings tatsächlich bedingt wird, lässt sich im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend klären. Zum Erlangen weiterer Informationen hinsichtlich möglicher Einflüsse der Eigenschaften der viskoelastischen Matrix wurde im kommenden Abschnitt das Verhältnis von Polymer zu Vernetzer bei der Synthese variiert.

5.2.3 Einfluss des Vernetzungsgrades

Um einen weiteren Hinweis auf den Einfluss der elastischen Eigenschaften der Gelmatrix auf das magnetische Verhalten zu gewinnen, wurde in dem folgenden Experiment das Verhältnis von Polyvinylalkohol (PVA) zu Vernetzer Glutaraldehyd (GDA) variiert. Durch eine Variation der Reaktanden kann man die elastischen Eigenschaften von Gelen verändern [62–64]. Insbesondere ist bei PVA-Gelen bekannt, dass ein hoher Wert für $[PVA]/[GDA]$, welcher einer geringen Vernetzung des Gels entspricht, zu einem kleinen Elastizitätsmodul und damit auch Schermodul führt [64]. Mit kleiner werdendem Verhältnis von PVA zu GDA nimmt also der Schermodul zu. Um zu untersuchen, wie sich dieses Verhalten auf die magnetischen Eigenschaften anisotroper Ferrogele auswirkt, wurden Proben mit jeweils 5 vol.% Ferrofluid und

den Verhältnissen $[PVA]/[GDA]$ 4000, 400 bzw. 40 hergestellt. Die Proben wurden während der Vernetzungsreaktion in einem Feld von 10 kOe texturiert. Bei den folgenden Untersuchungen wurde in einem Winkel von 90° zur magnetischen Vorzugsrichtung gemessen. Die reduzierte Remanenz wurde als Funktion des sukzessive erhöhten Maximalfelds in diese Richtung ermittelt. Zur Bestimmung der reduzierten Remanenz wurden jeweils vollständige Hystereseschleifen aufgenommen, deren Maximalfeld schrittweise erhöht wurde. Die entsprechenden Daten der reduzierten Remanenz gegen das maximal angelegte Feld sind in Abbildung 5.16 aufgetragen. Eine starke Abhängigkeit der Daten vom Verhältnis PVA zu GDA ist offensichtlich. Bei der

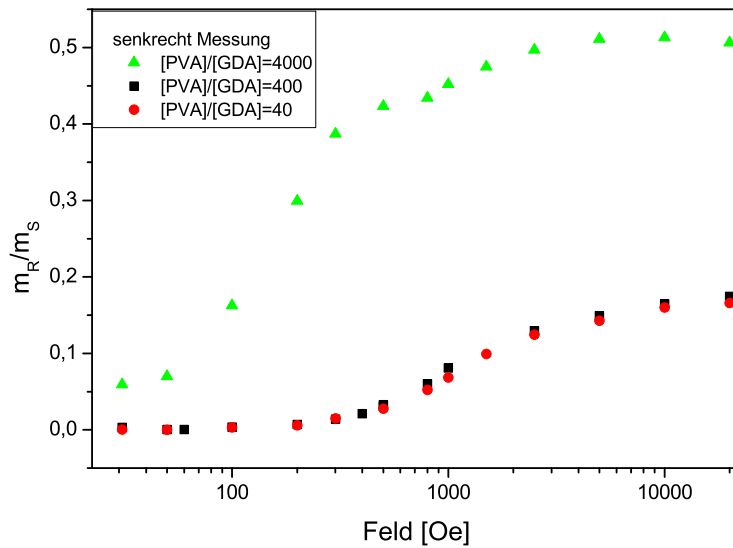


Abbildung 5.16: Gezeigt ist die reduzierte Remanenz gegen ein maximal angelegtes Feld senkrecht zur Vorzugsrichtung der jeweiligen Proben. Die Daten wurden für Proben mit verschiedenem Anteil an Vernetzer erhoben. Mit größer werdendem $[PVA]/[GDA]$ nimmt der Elastizitätsmodul bzw. Schermodul ab.

Probe mit $[PVA]/[GDA] = 4000$ (grüne Dreiecke) nimmt die reduzierte Remanenz schneller und stärker zu als bei den beiden anderen Proben. Auch eine Sättigung der reduzierten Remanenz wird bei kleineren Feldern erreicht. Im Fall der beiden anderen Proben verhalten sich die Daten gleich. Wie in Abbildung 5.17 schematisch illustriert wird, ist dieses Verhalten möglicherweise ein Hinweis auf den Übergang von stark viskosem Verhalten ($[PVA]/[GDA]$ groß) hin zu elastisch dominiertem Verhalten ($[PVA]/[GDA]$ klein). Im Fall der Probe mit geringem Anteil an vernetztem Polymer, also großem $[PVA]/[GDA]$, ist es denkbar, dass sich die magnetische Phase wie in einer hochviskosen Flüssigkeit verhält. Legt man an das texturierte Material senkrecht zur Vorzugsrichtung ein magnetisches Feld an (Abbildung 5.17(c)), führt dies zu einer Rotation der magnetischen Partikel in Richtung des Felds. Durch den geringen Anteil an vernetztem Polymer wirkt nur eine kleine oder keine Rückstellkraft auf das Teilchen und die Auslenkung bleibt im Rahmen der Messzeit nahe der ausgelenkten Position (5.17(e)). Folglich ist es bereits bei geringen Feldern möglich, eine große reduzierte Remanenz zu erreichen. Betrachtet man

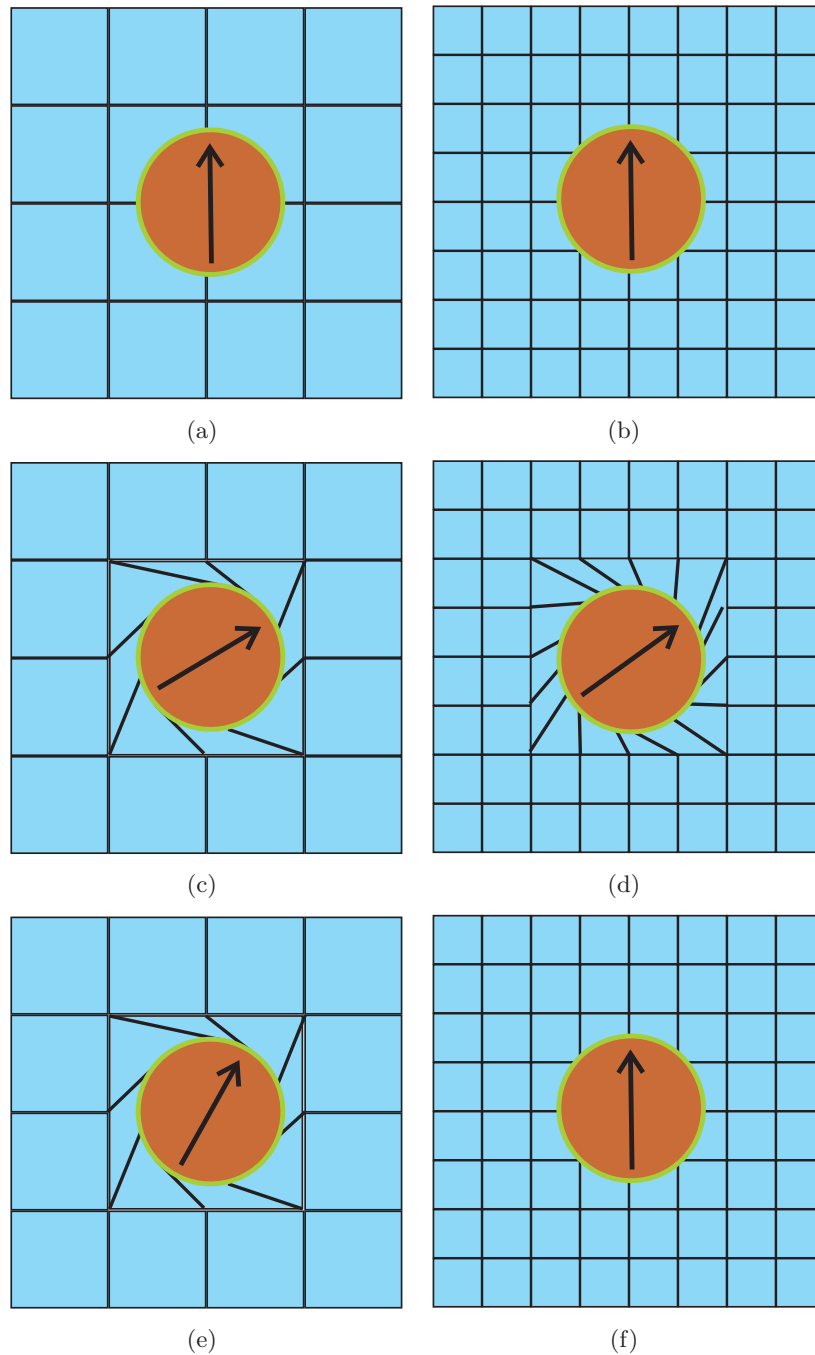


Abbildung 5.17: Die Zeichnung illustriert das Verhalten von magnetischen Partikeln in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad der Polymermatrix. Bei den Abbildungen links ist $[PVA]/[GDA]$ groß, es liegt also ein geringer Vernetzungsgrad vor. Bei den Abbildungen rechts hingegen ist $[PVA]/[GDA]$ klein, was mit einem hohen Vernetzungsgrad einhergeht. Bei (a), (b), (e) und (f) befindet sich die jeweilige Probe im Nullfeld. In (c) sowie (d) ist ein Feld senkrecht (im Beispiel von links nach rechts) zur magnetischen Achse angelegt. Für weitere Details sei auf den Text verwiesen.

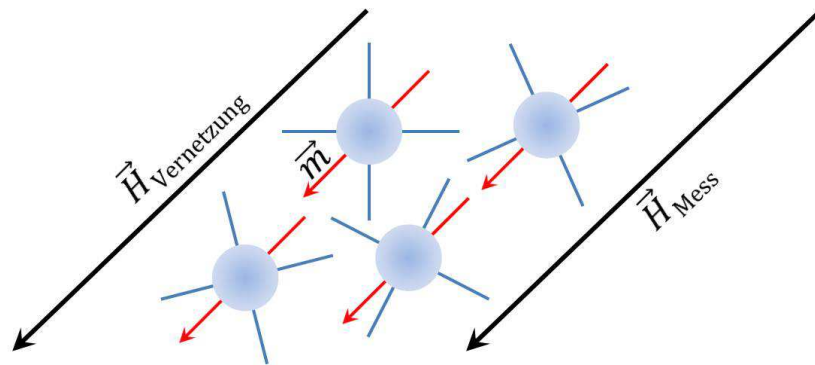
jedoch Systeme mit einem großen Anteil an vernetztem Polymer, also kleinem $[PVA]/[GDA]$, kann man davon ausgehen, dass die Polymerketten eine relativ große Rückstellkraft auf die Teilchen ausüben, so dass die Teilchen sich zwar um 90° drehen können, nach Ausschalten des Feldes aber in ihre ursprüngliche Orientierung zurückkehren. Demzufolge würde im Idealfall keine reduzierte Remanenz in 90° -Richtung zur magnetischen Textur messbar sein (Abbildung 5.17(f)). Dass in beiden Fällen mit kleinem $[PVA]/[GDA]$ eine reduzierte Remanenz zu beobachten ist, lässt sich einerseits auf eine nicht ideale Kopplung zwischen Polymer und Teilchen zurückführen. Andererseits handelt es sich bei der vorliegenden magnetischen Phase um $CoFe_2O_4$, also um ein Material mit kubischer Anisotropie, wodurch magnetische Momente in eine leichte Richtung senkrecht zur Vorzugsrichtung flippen können. Demzufolge würde es selbst in einer festen Matrix mit einer perfekten Kopplung und im Raum fixierten Partikeln eine reduzierte Remanenz senkrecht zur Textur geben, da das magnetische Moment nach dem Anlegen von hinreichend großen Feldern in eine leichte Richtung senkrecht zur magnetischen Vorzugsrichtung flippt und demzufolge die entsprechende Komponente des magnetischen Moments in Feldrichtung gemessen wird (verleiche hierzu Abbildung 5.18). In diesem Extremfall würde sich die reduzierte Remanenz aus dem Mittelwert aller Projektionen der isotrop verteilten magnetischen Momente auf die Feldrichtung zu

$$\frac{m_R}{m_S} = \frac{1}{\frac{\pi}{4} + \frac{\pi}{4}} \int_{-\frac{\pi}{4}}^{\frac{\pi}{4}} \cos \theta d\theta = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \approx 0,9$$

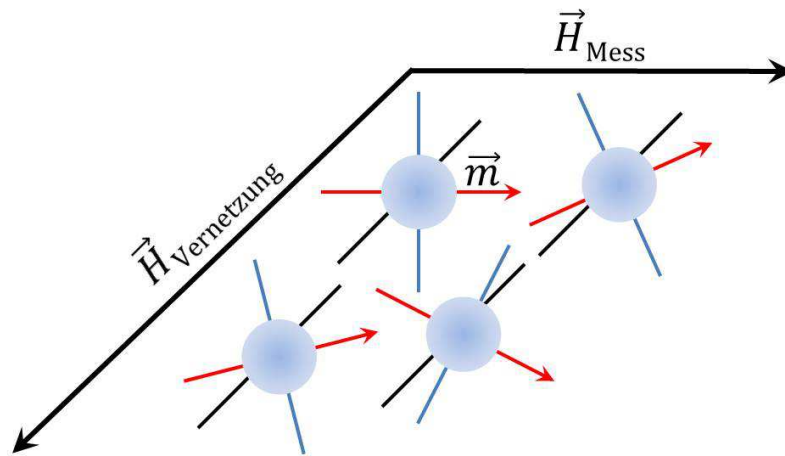
ergeben. Demzufolge liegt dieser idealisierte Grenzfall in einem m_R/m_S gegen H Diagramm sowohl über dem hochviskosen als auch dem elastischen Fall.

Der praktisch identische $m_R/m_S(H)$ -Verlauf der Proben mit $[PVA]/[GDA] = 400$ und $[PVA]/[GDA] = 40$ legt den Schluss nahe, dass es ab einem bestimmten Vernetzungsgrad keine Verbesserung der Polymer-Teilchen-Kopplung bzw. keine Erhöhung möglicher Rückstellkräfte mehr gibt. Außerdem ist es denkbar, dass sich die Partikel in den elastischen Fällen um bis zu 90° drehen können, da die reduzierte Remanenz klein bleibt. Daher wurde wahrscheinlich nur ein geringer Teil der Partikel ummagnetisiert. Bedenkt man diesen qualitativen Einfluss der elastischen Eigenschaften auf das magnetische Verhalten des Systems, so ist es leicht vorstellbar, dass ein Ferrogel mit einer nahezu idealen magnetischen Phase eine Möglichkeit bieten könnte, durch magnetische Messungen die elastischen Eigenschaften der Matrix zu ermitteln.

Die beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, dass sich unterschiedliche Syntheseparameter in den magnetischen Eigenschaften der jeweiligen Ferrogele widerspiegeln bzw. diese auch einstellbar sind. Umgekehrt lässt das Magnetisierungsverhalten Rückschlüsse auf die Eigenschaften der weichen Matrix zu. Im Folgenden wird die Frage erörtert, inwiefern Vergleiche zwischen den magnetischen Eigenschaften von Ferrofluid und korrespondierendem Ferrogel Schlüsse bzgl. der intrinsischen Struktur des Ferrogels ermöglichen.



(a) Messfeld parallel zur Textur.



(b) Messfeld senkrecht zur Textur.

Abbildung 5.18: Der rote Pfeil stellt jeweils die Richtung des magnetischen Moments, nachdem ein hinreichend großes Messfeld (a) parallel b) senkrecht zur Textur) angelegt wurde, im Nullfeld dar. In Bild b) ist das Moment in die relativ zum Messfeld nächste leichte Richtung geflippt, wodurch es einen Beitrag zur reduzierten Remanenz senkrecht zur Textur liefert.

5.3 Vergleich des magnetischen Verhaltens von Ferrogel und Ferrofluid

Hinsichtlich der intrinsischen Struktur des Ferrogels stellt sich insbesondere die Frage, ob sich die magnetische Phase des Ferrofluids durch das Dispergieren in eine Polymerlösung verändert; also ob sich z.B. Agglomerate oder sonstige Strukturen ausbilden, die im Ferrofluid nicht existieren. Um diesbezüglich Informationen zu erhalten, bietet es sich an, das Magnetisierungsverhalten des Ferrogels mit dem korrespondierenden Ferrofluid zu vergleichen. Zunächst betrachtet man die bereits in den Abbildungen 4.3 und 5.1 gezeigten Feldabhängigkeiten des magnetischen Moments bei Raumtemperatur. Wie in Abschnitt 5.1.1 bereits ausführlich beschrieben, geht der superparamagnetische Verlauf des Moments im Fall des Ferrofluids in einen hysteretischen Verlauf für das Ferrogel über. Dies ist durch eine zumindest teilweise Unterdrückung der Brownschen Relaxation durch eine Kopplung der Teilchen an das Polymernetzwerk erklärbar. Was geschieht jedoch, wenn man den Brownschen Mechanismus in beiden Systemen gänzlich verhindert? Um dies zu realisieren, wurden jeweils eine mit Wasser und Glyzerin auf 5 vol.% verdünnte Ferrofluidprobe und eine entsprechende Ferrogelprobe im *VSM* bei 77 K im gesamten Feldbereich vermessen. Die resultierenden Magnetisierungskurven sind in Abbildung 5.19 zu sehen. Die Daten des Ferrofluids sind schwarz dargestellt, die des Ferrogels rot.

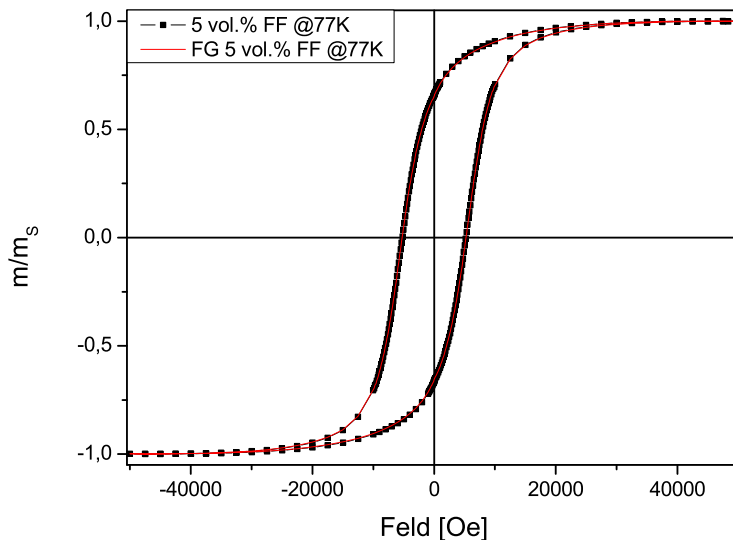


Abbildung 5.19: Der Vergleich des Magnetisierungsverhaltens zwischen Ferrofluid und korrespondierendem Ferrogel bei 77 K zeigt, dass sich die beiden Systeme im eingefrorenen Zustand praktisch nicht unterscheiden.

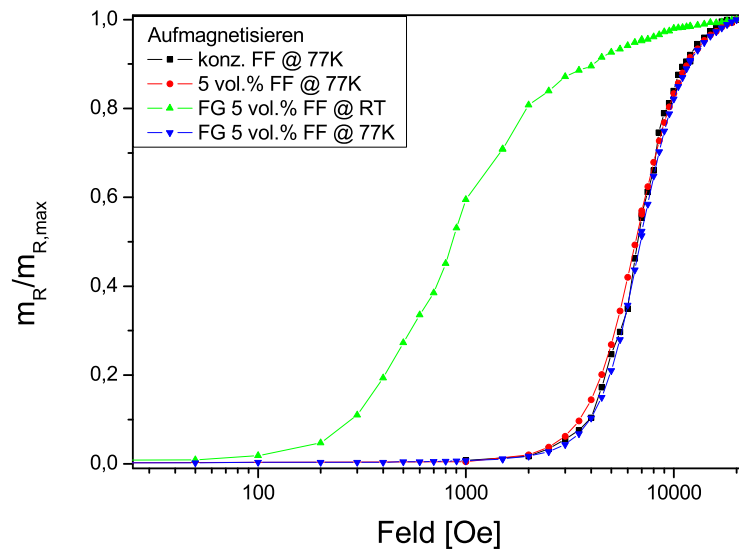
Offensichtlich gibt es im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Unterschied zwischen den beiden Datensätzen. Dies belegt, dass sich die intrinsische Struktur der magnetischen Phase des Ferrofluids durch das Dispergieren in einer Polymerlösung nicht verändert hat. Insbesondere lassen die Daten den Schluss zu, dass es durch die Präparation des Ferrogels nicht zu einer

Agglomeration der magnetischen Teilchen kommt. Dies bestätigt auch, dass das hysteretische Verhalten des Ferrogels bei Raumtemperatur auf der Wechselwirkung zwischen Polymer und magnetischer Phase und nicht auf einer agglomerationsbedingten Veränderung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung beruht. Um dies weitergehend zu belegen, wurden auch an Ferrogelproben die in Abschnitt 2.1.5 beschriebenen Remanenzmessungen in Abhängigkeit vom zuvor angelegten Feld durchgeführt und die entsprechenden Henkelplots erstellt. Die Messungen wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K durchgeführt. In Abbildung 5.20(a) ist die Remanenz normiert auf die maximale Remanenz $m_R/m_{R,max}$ in Abhängigkeit vom zuvor angelegten Feld zu sehen. Abbildung 5.20(b) zeigt die auf die maximale Remanenz normierte Entmagnetisierungsremanenz $m_D/m_{R,max}$ als Funktion des Betrags des zuvor angelegten Entmagnetisierungsfelds.

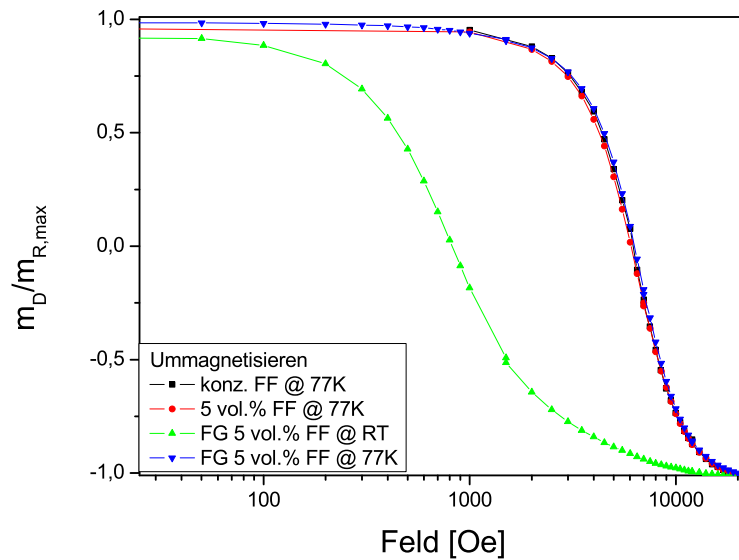
Die in Abbildung 5.20 dargestellten Remanenzdaten beziehen sich auf das wie gekaufte Ferrofluid (schwarz), das mit Wasser und Glyzerin auf 5 vol.% verdünnte Ferrofluid (rot) und ein Ferrogel mit 5 vol.% Ferrofluidanteil (grün) jeweils bei 77 K sowie auf eine Ferrogelprobe bei Raumtemperatur (blau). Auch in diesem Fall ist zu erkennen, dass sich die bei einer Temperatur von 77 K aufgenommenen Daten für alle drei untersuchten Systeme im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterscheiden. Im Fall des Ferrogels bei Raumtemperatur setzt sowohl die Aufmagnetisierung als auch die Ummagnetisierung des Systems bei deutlich geringeren Feldern ein. Dies lässt sich mit der thermischen Aktivierung der Partikel bei Raumtemperatur erklären, wodurch sie leichter ummagnetisierbar sind.

Ergänzend sind in Abbildung 5.21 die vier Henkelplots dargestellt, welche aus den in Abbildung 5.20 gezeigten Daten für das jeweilige magnetische System extrahiert wurden. Nach der Argumentation in den Abschnitten 2.1.5 und 4.2.2 bedeutet dies, dass in allen Systemen bei 77 K die gleichen magnetischen Wechselwirkungen vorliegen. Dies untermauert die bisherige Hypothese, dass im Ferrogel die gleiche magnetische Phase wie im Ferrofluid vorliegt, ohne dass diese in ihrer Struktur – z.B. durch weitere Agglomeration – beeinflusst wird (hinsichtlich dieser Struktur des Ferrofluids vergleiche Abschnitt 4.2.2). Der Henkelplot für das Ferrogel bei Raumtemperatur lässt durch die thermische Aktivierung der magnetischen Partikel keine Rückschlüsse auf magnetische Wechselwirkungen zu (vergleiche Abschnitt 2.1.5).

Neben diesen vergleichenden Messungen zwischen Ferrogel und Ferrofluid wurden auch Einfriersequenzen an einer Ferrogelprobe untersucht (siehe auch Abschnitt 2.2.2 und Abschnitt 4.2.3). An dem Ferrogel wurden sowohl *FC//FW*- als auch *PHFC//FW*-Messungen durchgeführt. In Abbildung 5.22 ist das gemessene Moment gegen die angelegte Temperatur schwarz für die *FC//FW*- und rot für die *PHFC//FW*-Sequenz aufgetragen. Wie zu erwarten, beträgt das magnetische Moment beim *ZFC* während der gesamten Einfriersequenz 0 emu. Beim anschließenden *FW* unter einem Feld von 100 Oe ist ein leichter Anstieg des Moments mit steigender Temperatur zu beobachten. Allerdings zeigt sich im Gegensatz zum Verhalten des Ferrofluids (vergleiche Abbildung 4.14) kein sprunghafter Anstieg des Moments. Dies zeigt, dass die magnetischen Teilchen durch die Polymermatrix an einer Rotation gehindert werden. Denn es ist im Gegensatz zum Fall des superparamagnetischen Ferrofluids dem magnetischen Moment nicht möglich, dem geringen Feld zu folgen. Gleichzeitig zeigt sich im Ergebnis der *PHFC*-Messung, dass das angelegte Feld von 10 kOe zu einer Ausrichtung der magnetischen Momente in Richtung des Felds führt. Wird beim anschließenden *FW* das Messfeld auf 100 Oe reduziert, beobachtet man einen Sprung im magnetischen Moment. Dieser legt nahe, dass sich die Momente in Richtung der leichten Achsen im positiven Halbraum orientieren. Der Abfall



(a) Remanenz.



(b) Entmagnetisierungsremanenz.

Abbildung 5.20: In Bild (a) ist die Remanenz entmagnetisierter Proben als Funktion des angelegten Felds gezeigt. In Bild (b) ist die Entmagnetisierungsremanenz vollständig magnetisierter Proben als Funktion des Felds in die Gegenrichtung zu sehen. Aus diesen Daten wurden die in Abbildung 5.21 gezeigten Henkelplots generiert.

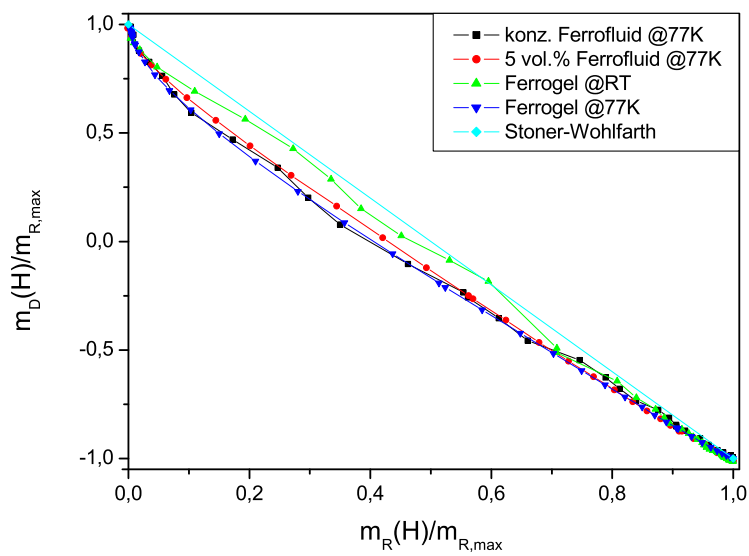


Abbildung 5.21: Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 diskutiert, deutet die bei allen Proben bei 77 K beobachtete Linkskrümmung des Henkelplots auf den Einfluss von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hin. Insbesondere sind die Daten für Ferrofluide und Ferrogel weitestgehend deckungsgleich. Aus dem Henkelplot für das Ferrogel bei Raumtemperatur kann man durch die thermische Aktivierung der Probe keine Rückschlüsse auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ziehen.

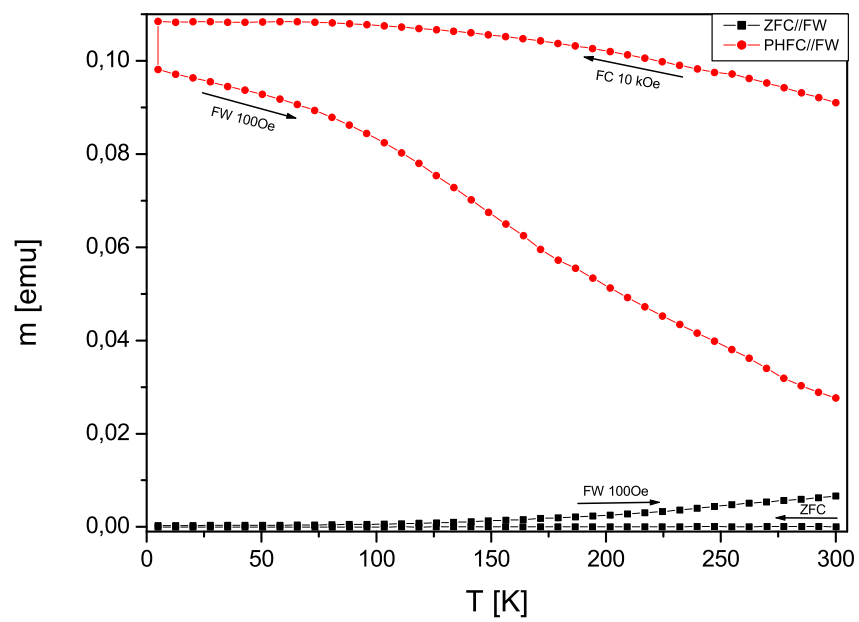


Abbildung 5.22: Das dargestellte $ZFC//FW$ - und $PHFC//FW$ -Verhalten eines Ferrogels unterscheidet sich signifikant vom entsprechenden Verhalten eines Ferrofluids (vgl. Abbildung 4.14).

des magnetischen Moments mit steigender Temperatur beim *FW* lässt sich wahrscheinlich mit einer Zunahme der thermischen Fluktuationen des magnetischen Moments um die Vorzugsrichtung erklären. Die im Gegensatz zum Ferrofluid nicht zu beobachtende Konvergenz zwischen den Daten der *ZFC//FW*- und *PHFC//FW*-Messungen stellt einen weiteren Beleg für die räumliche Fixierung der jeweiligen Brownschen Partikel durch die Gelmatrix dar. In diesem Kontext sei erwähnt, dass das magnetische Verhalten eines Ferrogels bei einer *PHFC//FW*-Messung in guter Näherung mit dem *ZFC/PHFC//ZW*-Szenario eines Ferrofluids vergleichbar ist (siehe Abbildung 2.19(d)). Allerdings gibt es im Fall des Ferrogels bereits bei Raumtemperatur eine im Wesentlichen isotrope Verteilung der leichten Achsen der über das Polymernetzwerk im Raum fixierten Partikel.

Als Resultat belegen die verschiedenen Einfriersequenzen an einer Ferrogelprobe deutlich den Unterschied zwischen dem magnetischen Verhalten von Ferrofluid und Ferrogel. Insbesondere wird die mechanische Kopplung der Polymerketten an die CoFe_2O_4 -Teilchen als Ursache nahe gelegt. Dieser Unterschied wird anscheinend durch das Einfrieren der in dem Gel enthaltenen flüssigen Phase (bestehend aus destilliertem Wasser und 5 vol.% Ferrofluid) nicht beeinflusst.

5.4 Zusammenfassung Ferrogele

Für die untersuchten CoFe_2O_4 -Ferrogele konnte nachgewiesen werden, dass es eine mechanische Kopplung zwischen den magnetischen Partikeln und der weichen Matrix gibt. Dies war durch die Wahl des CoFe_2O_4 -Ferrofluids mit großem Anteil an ferromagnetischen Partikeln mittels Untersuchungen des magnetischen Verhaltens der Gele möglich. Insbesondere wurde an Hand von Magnetisierungsmessungen eine Texturierbarkeit der Gelproben nachgewiesen. Über diese konnte durch ein homogenes Magnetfeld ein makroskopisches Drehmoment auf die jeweiligen Proben übertragen werden, welches je nach Wahl der Randbedingungen zu Torsions- bzw. Rotationsbewegungen des Ferrogels in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke führte.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich die Syntheseparameter der Ferrogelproben – Ferrofluidanteil, Vernetzungsfeld und das Verhältnis von Polymer zu Vernetzer – signifikant im magnetischen Verhalten des gesamten Ensembles widerspiegeln. Demzufolge sollte umgekehrt das magnetische Verhalten einen Zugang zu den elastischen Eigenschaften der weichen Matrix liefern. Natürlich ergibt sich aus den Untersuchungen auch die Möglichkeit, die magnetischen Eigenschaften eines Ferrogels bei der Synthese gezielt einzustellen. Insbesondere wurde offensichtlich, dass das Anisotropieverhalten durch das Vernetzungsfeld stark manipulierbar ist.

Bei Vergleichen zwischen den magnetischen Eigenschaften des Ferrofluids und des damit hergestellten Ferrogels bei einer Temperatur von 77 K zeigte sich, dass sich die beiden Systeme bei dieser Temperatur magnetisch gleich verhalten. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Verarbeitung zu einem Ferrogel nicht zu einer signifikanten Änderung der Eigenschaften der magnetischen Komponente führt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Im Gegensatz zu sonstigen Arbeiten über Ferrogele lag der Fokus der vorliegenden Untersuchungen nicht auf deren Verhalten im inhomogenen Feld [8–13] oder ihren elastischen Eigenschaften [14–16], sondern auf dem Verhalten im **homogenen** Magnetfeld und insbesondere auf den magnetischen Eigenschaften. Um signifikante Unterschiede zum superparamagnetischen Verhalten konventioneller Magnetit-basierter Ferrogele erwarten zu können, wurde an Stelle von Magnetit Kobaltferrit auf Grund seiner großen kristallinen Anisotropiekonstanten als magnetische Phase verwendet.

Zunächst wurde nachgewiesen, dass die magnetische Phase des verwendeten CoFe_2O_4 basierten Ferrofluids einen hinreichend großen Anteil Brownscher Partikel enthält. Der Anteil an diesen Partikeln, bei welchen das magnetische Moment an die magnetische Anisotropieachse gekoppelt ist, konnte zu 0,54 abgeschätzt werden.

Dadurch war zu erwarten, dass – eine mechanische Kopplung zwischen Polymernetzwerk und magnetischen Partikeln vorausgesetzt – das Magnetisierungsverhalten des daraus hergestellten Ferrogeles einen hysteretischen Verlauf zeigen sollte. Anhand von VSM-Messungen wurde diese Vermutung bestätigt. Weiterhin wurde gezeigt, dass sich ein Ferrogel magnetisch isotrop verhält, falls während der Vernetzung kein Magnetfeld angelegt ist. Durch das Anlegen eines homogenen Magnetfelds während der Gelsynthese, wurde in der Probe eine makroskopische magnetische Vorzugsrichtung induziert. Diese magnetische Anisotropie führte dazu, dass bei Anlegen eines homogenen Felds senkrecht zur Vorzugsrichtung eine Drehdeformation der Ferrogeleproben beobachtet werden konnte. Durch geschickte Wahl der Randbedingungen bei der Konstruktion von Aktoren wurden reversibel sowohl eine Torsion als auch eine Rotationsdeformation erzielt.

Zusätzlich wurde der Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf die magnetische Signatur des Materials untersucht. Dabei waren der Ferrofluidanteil, verschiedene Feldstärken, unter deren Einfluss die jeweilige Vernetzungsreaktion durchgeführt wurde, sowie das Verhältnis von Polyvinylalkohol zu Glutardialdehyd von besonderem Interesse.

Es hat sich gezeigt, dass eine Variation des Ferrofluidanteils signifikanten Einfluss auf das Magnetisierungsverhalten des entsprechenden Ferrogeles hat. Insbesondere wurde bei den beiden charakteristischen Größen – Koerzitivfeldstärke und reduzierte Remanenz – mit kleiner werdendem Ferrofluidanteil ein stetiger Anstieg bis zu einem bestimmten Sättigungswert beobachtet.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Feldstärke zum Ausrichten der Partikel während der Vernetzungsreaktion im Bereich zwischen 0 Oe und 10 kOe untersucht. Dazu wurden jeweils vollständige Magnetisierungsmessungen für Winkel zwischen 0° und 90° relativ zur Vorzugsrichtung durchgeführt. Bereits die Magnetisierungsdaten, aber insbesondere die charakteristi-

schen Größen, zeigten einen starken Einfluss der Feldstärke, welche während der Vernetzungsreaktion angelegt war, auf die magnetische Anisotropie. Je größer diese Feldstärke war, um so deutlicher war auch die beobachtete magnetische Anisotropie ausgeprägt. Insbesondere hat sich gezeigt, dass die makroskopische magnetische Anisotropie gezielt einstellbar ist.

Zuletzt war die Frage von Interesse, inwiefern sich die elastischen Eigenschaften der Gelmatrix auf die magnetischen Eigenschaften der Probe auswirken. Dazu wurden Proben mit verschiedenen Verhältnissen von Polyvinylalkohol zu Glutaraldehyd bei gleich bleibendem Ferrofluidanteil (5 vol.%) hergestellt. Die jeweiligen Proben wurden während der Synthese mit einem Feld von 10 kOe magnetisch texturiert. Vermessen wurde die reduzierte Remanenz in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld senkrecht zur Anisotropierichtung. In dem beobachteten Verhalten spiegelt sich der Einfluss der elastischen Eigenschaften der Matrix auf das Magnetisierungsverhalten wider. Dies hat sich bereits implizit bei den Untersuchungen hinsichtlich der Variation des Ferrofluidanteils gezeigt. Umgekehrt ist dadurch dargelegt, dass eine Untersuchung der magnetischen Eigenschaften Zugang zu den elastischen Eigenschaften des Gels bieten kann.

Weiterhin zeigte ein Vergleich des Magnetisierungsverhaltens von Ferrofluid und Ferrogel bei 77 K, dass die intrinsischen Eigenschaften der magnetischen Komponente für Ferrogel und Ferrofluid im Wesentlichen gleich sind. Dies äußerte sich unter anderem darin, dass das Magnetisierungsverhalten bei 77 K eines auf 5 vol.% verdünnten Ferrofluids gleich dem eines entsprechenden Ferrogels ist. Insbesondere konnten über Henkelplots Rückschlüsse auf Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen gezogen werden. Auch in diesem Fall kann man bei 77 K keinen Unterschied zwischen den beiden Systemen ausmachen.

Das untersuchte System ließ einerseits interessante Beobachtungen hinsichtlich des Einsatzes von Ferrogelen als „soft acuator“ zu. Andererseits war es möglich, magnetische Messungen als Indikator für verschiedene Syntheseparameter zu nutzen bzw. zu zeigen, dass es umgekehrt möglich ist, die magnetischen Eigenschaften über die Herstellung einzustellen. Im Folgenden werden weitere, sich aus den vorgestellten Resultaten ergebende, wissenschaftliche Fragestellungen vorgestellt.

6.2 Ausblick

Das verwendete Ferrofluid eröffnet die Möglichkeit, Ferrogele mittels Magnetometrie weitgehend zu untersuchen. Allerdings ergeben sich durch die breite Teilchengrößenverteilung, die nicht zu unterdrückenden Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen und die kubische Anisotropie des Kobaltferrits große Schwierigkeiten hinsichtlich quantitativer Analysen magnetischer Daten. Für zukünftige Arbeiten wäre es von Interesse, möglichst monodisperse, rein Brownsch relaxierende Ferrofluide zu verwenden. Dadurch würde man den Einfluss der Teilchengrößenverteilung auf die magnetischen Eigenschaften umgehen. Daneben würden Teilchen mit uniaxialer Anisotropie eine vergleichsweise einfache Analyse der Magnetisierungsdaten ermöglichen. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass sich in dem verwendeten Ferrofluid die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen nicht über Verdünnung oder Dispersion im Gel unterdrücken lassen. Folglich wären Untersuchungen an stark verdünnten Systemen ohne den Einfluss von interpartikulären Wechselwirkungen von besonderem Interesse. Idealerweise würde man ein stark verdünntes Ferrofluid mit stabförmigen magnetischen Partikeln verwenden. Dahingehende Arbeiten werden zur Zeit durchgeführt.

Neben Arbeiten zum besseren Verständnis der magnetischen Eigenschaften wären quantitative Untersuchungen hinsichtlich der Deformationseigenschaften im homogenen Feld von Interesse; insbesondere inwiefern diese durch gezielte Variation der Syntheseparameter beeinflussbar sind.

Schließlich stellt sich die Frage, inwiefern man die magnetischen Messungen gezielt als Sensor für die elastischen Eigenschaften der weichen Matrix einsetzen kann. Allerdings wäre es auch hierfür notwendig, eine optimierte magnetische Phase zur Synthese der entsprechenden Ferrogele zu verwenden.

A Rheometer

Um den Schermodul G der Hydrogele und den zeitlichen Verlauf der Vernetzungsreaktion experimentell zu untersuchen, wurde das *HAAKE MARS* Rheometer der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Christian Wagner verwendet. Für die Messungen wurde eine Kegel/Platte-Geometrie mit einem C35/4°-Ti-Kegel genutzt. Der Kegel hat also einen Durchmesser von 35 mm und der Winkel zwischen Kegel und Platte beträgt 4°. Die Geometrie ist in Abbildung A.1 schematisch dargestellt. Die Daten wurden im Oszillationsmodus mit angepassten Frequenzen erhoben. Die

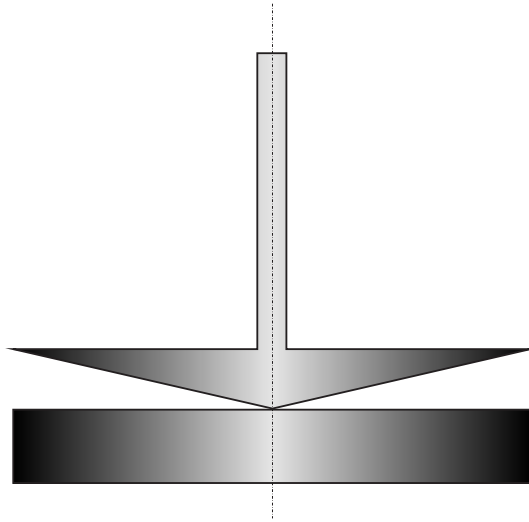


Abbildung A.1: Schematisch dargestellt ist die zur Bestimmung des Schermoduls verwendete Kegel/Platte-Geometrie. Der Kegel besteht aus Titan und hat einen Durchmesser von 35 mm. Der Winkel zwischen Platte und Kegel beträgt 4°.

Systemsoftware liefert automatisch die Resultate für den komplexen Schermodul und den entsprechenden Betrag des Schermoduls.

Von besonderem Interesse war die Frage, wie sich der Schermodul als Funktion der Zeit nach Start der Vernetzungsreaktion verhält. Dazu wurde das Gel nach der Zugabe von Salpetersäure schnellstmöglich in den Messaufbau eingebracht und die Messung gestartet. Bei den ersten Messungen hat sich aber gezeigt, dass der Schermodul nicht wie in Abbildung 3.2 gezeigt in eine Sättigung geht, sondern für große Zeiten linear weiter ansteigt. Dieses Verhalten ließ sich darauf zurückführen, dass die Rheometermessungen, im Gegensatz zu den sonstigen Messungen, in einem offenen System durchgeführt wurden. Dies führte zu einem Abdampfen des sich im Polymernetzwerk befindenden Wassers. Es hat sich allerdings gezeigt, dass man diesem Verhalten entgegenwirken kann, indem man den Probenraum adäquat präpariert. Diesbezüglich wurde zwischen der Messgeometrie und der Abdeckung, aber ohne Kontakt zur Gelprobe, ein Was-

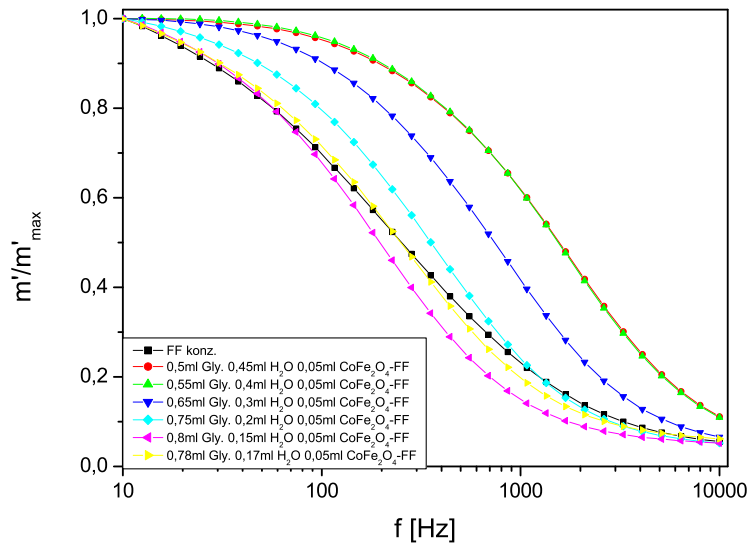
serreservoir eingebaut. Dadurch wurde ein konstanter Wasserdampfdruck in der Umgebung des Hydrogels gewährleistet. Das Wasserreservoir wurde in Form von in Wasser getränkten Papierstücken angeboten. Die Maßnahme war hinreichend, um das Austrocknen des Hydrogels weitestgehend zu unterdrücken. Dies wird durch das Sättigungsverhalten des Schermoduls in Abhängigkeit von der Reaktionszeit belegt.

B Verdünnung des Ferrofluids

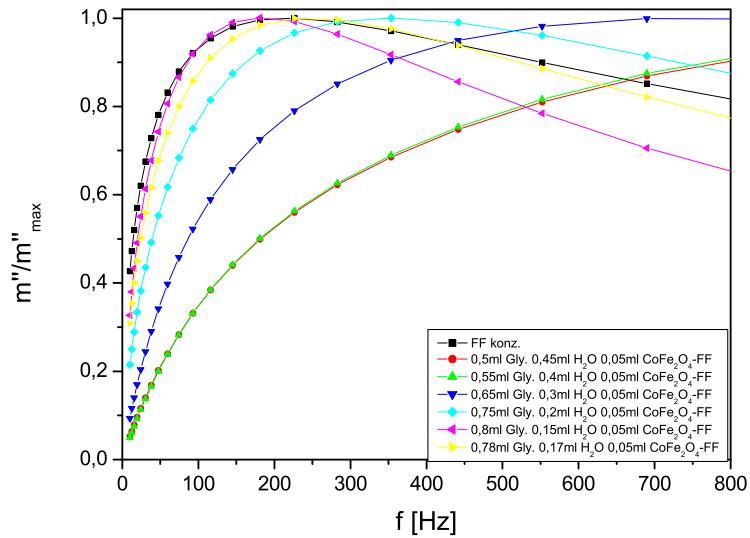
Im Rahmen der Arbeit wurden u.a. verdünnte Ferrofluide untersucht. Dabei ergab sich die Herausforderung, das kommerzielle CoFe_2O_4 -Ferrofluid der Firma *SusTech GmbH* so zu verdünnen, dass sich die rheologischen Eigenschaften des Fluids nicht merklich verändern. Von der Trägerflüssigkeit des Ferrofluids ist allerdings nur bekannt, dass sie aus Wasser und Glycerin besteht, ohne das Verhältnis der beiden Komponenten zu kennen.

Es musste also experimentell ermittelt werden, mit welchen Mengen an Wasser und Glycerin das Ferrofluid verdünnt werden kann, ohne die Eigenschaften des Systems zu stark zu verändern. Zur Überprüfung der Selbstähnlichkeit des Systems nach der Verdünnung fiel die Wahl auf AC-Magnetisierungsmessungen mittels PPMS (vergleiche Abschnitt 3.2.2) bei Raumtemperatur. In der magnetischen Signatur des Realteils und des Imaginärteils des komplexen magnetischen Moments sind indirekt auch Informationen über die viskosen Eigenschaften der fluiden Matrix enthalten (siehe hierzu [27]). Die Frage nach einer komplexen Auswertung der AC-Magnetisierungsdaten stellte sich allerdings nicht. Stattdessen war die empirische Suche nach dem Verhältnis von Glycerin zu Wasser zu Ferrofluid von Interesse, bei welcher dieselbe magnetische Signatur im AC-Feld wie beim konzentrierten Ferrofluid zu beobachten ist.

In Abbildung B.1(a) ist der Realteil und in Abbildung B.1(b) ist der Imaginärteil des komplexen magnetischen Moments gegen die Frequenz des anregenden Magnetfelds für verschiedene Verdünnungsversuche dargestellt. Für die verschiedenen Proben sind die Daten auf den jeweiligen Maximalwert normiert. Gearbeitet wurde stets mit 1 ml Proben mit jeweils 5 vol.% konzentriertem Ferrofluid. In Schwarz ist Die magnetische Signatur des konzentrierten Ferrofluids gezeigt. Diese stimmt am besten mit den gelb dargestellten Daten überein. Folglich ergab sich das beste Verhältnis von Glycerin : Wasser : Ferrofluid experimentell zu 78 : 17 : 5. Dementsprechend wurden die in der Arbeit vorgestellten verdünnten Ferrofluide hergestellt.



(a) Realteil des komplexen magnetischen Moments.



(b) Imaginärteil des komplexen magnetischen Moments.

Abbildung B.1: Dargestellt ist die Frequenzabhängigkeit des komplexen magnetischen Moments bei Raumtemperatur für verschiedene Verhältnisse von Glycerin zu Wasser zu Ferrofluid. Der gelbe Datensatz ist praktisch identisch mit den in schwarz dargestellten Daten des unverdünnten Ferrofluids. Folglich ergab sich das gesuchte Verhältnis der drei Komponenten experimentell zu 78 : 17 : 5.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Raith (Hg.), *Bergmann Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik Band 5 Vielteilchen-Systeme*, Walter de Gryter (1992).
- [2] R. Jones, *Soft condensed matter*, Oxford master series in condensed matter physics (2002).
- [3] Y. Osada und A. Khokhlov (Hg.), *Polymer gels and networks*, Marcel Dekker Inc. (2002).
- [4] T. Tanaka, Collapse of gels and the critical endpoint, *Phys. Rev. Lett.* **40**(12), 820–823 (1978).
- [5] T. Tanaka, D. Fillmore, S. Shao-Tang, I. Nishio, G. Swislow und A. Shah, Phase transitions in ionic gels, *Phys. Rev. Lett.* **45**(20), 1636–1639 (1980).
- [6] P. Chiarelli und D. De Rossi, Hydrogel stress-relaxation, *J. of Int. Mat. Syst. and Struct.* **4**, 176–183 (1993).
- [7] M. Zrínyi und F. Horkay, On the thermodynamic of chemomechanical energy conversion by neutral gels, *J. of Int. Mat. Syst. and Struct.* **4**, 190–201 (1993).
- [8] M. Zrínyi, L. Barsi und A. Büki, Ferrogel: a new magneto-controlled elastic medium, *Polymer Gels and Networks* **5**, 415–427 (1997).
- [9] M. Zrínyi, Intelligent polymer gels controlled by magnetic fields, *Colloid Polym. Sci.* **278**, 98–103 (2000).
- [10] M. Zrínyi, L. Barsi und A. Büki, Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields, *J. Chem. Phys.* **104**(21), 8750–8756 (1996).
- [11] M. Zrínyi, L. Barsi, A. Büki und H.-G. Kilian, Direct observation of abrupt shape transition in ferrogels induced by nonuniform magnetic field, *J. Chem. Phys.* **106**(13), 5685–5692 (1997).
- [12] M. Zrínyi, D. Szabó, G. Flipcsei und J. Fehér, *Electrical and Magnetic Field-Sensitive Smart Polymer Gels*, ed. Y. Osada, A. R. Khokhlov, Marcel Dekker Inc. (2002).
- [13] M. Zrínyi, L. Barsi und A. Büki, Direct observation of discrete and reversible shape transition in magnetic field sensitive polymer gels, <http://www.kfki.hu/chemonet/hun/olvaso/zrinyi/polymgel.html> 15.04.2009.
- [14] T. T. Mitsumata, K. Ikeda, J. P. Gong, Y. Osada, D. Szabó und M. Zrínyi, Magnetism and compressive modulus of magnetic fluid containing gels, *J. Appl. Phys.* **85**(12), 8451–8455 (1999).

- [15] D. Collin, G. K. Auernhammer, O. Gavot, P. Martinoty und H. R. Brand, Frozen-in magnetic order in uniaxial magnetic gels: preparation and physical properties, *Macromol. Rapid Commun.* **24**, 737–741 (2003).
- [16] Z. Varga, G. Filipcsei und M. Zrínyi, Smart composites with controlled anisotropy, *Polymer* **46**, 7779–7787 (2005).
- [17] S. Monz, A. Tschöpe und R. Birringer, Magnetic properties of isotropic and anisotropic CoFe_2O_4 -based ferrogels and their application as torsional and rotational actuators, *Phys. Rev. E* **78**, 021404–1 – 021404–7 (2008).
- [18] L. Néel, Some theoretical aspects on rock-magnetism, *Advances in Physics* **4**(14), 191–243 (1955).
- [19] C. P. Bean und J. D. Livingston, Superparamagnetism, *J. of app. Phys. Supp.* **30**(4), 120S–129S (1959).
- [20] R. Skomski und J. M. D. Coey, *Permanent magnetism*, Studies in condensed matter physics (1999).
- [21] C. Kittel, Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles, *Phys. Rev.* **70**(11+12), 965–971 (1946).
- [22] D. Givord, *Nanomaterials and Nanochemistry: Magnetism in Nanomaterials*, eds. C. Bréchnignac, P. Houdy, M. Lahmani, Springer-Verlag (2006).
- [23] A. Lu, E. L. Salabas und F. Schüth, Magnetische Nanopartikel: Synthese, Stabilisierung, Funktionalisierung und Anwendung, *Angew. Chem.* **119**, 1242–1266 (2007).
- [24] J. Dormann, D. Fiorani und E. Tronc, Magnetic relaxation in fine-particle systems, *Adv. Chem. Phys.* **98**, 283–494 (1993).
- [25] A. Aharoni, *Introduction to the theory of ferromagnetism, Second Edition*, Oxford Science Publications (2000).
- [26] E. C. Stoner und E. P. Wohlfarth, A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, *IEEE Transactions on Magnetism* **27**(4), 3475–3518 (1991).
- [27] C. Lang, *Nanostab-Ferrofluide*, Dissertation, Universität des Saarlandes (2005).
- [28] I. S. Jacobs und C. B. Bean, An Approach to Elongated Fine-Particle Magnets, *Phys. Rev.* **100**(4), 1060–1067 (1955).
- [29] E. W. Lee und J. E. L. Bishop, Magnetic behaviour of single-domain particles, *Proc. Phys. Soc.* **89**, 661–675 (1966).
- [30] I. Joffe und R. Heuberger, Hysteresis properties of distributions of cubic single-domain ferromagnetic particles, *Phil. Mag.* **314**, 1051–1059 (1974).

- [31] M. Walker, P. I. Mayo, K. O'Grady, S. W. Charles und R. W. Chantrell, The magnetic properties of single-domain particles with cubic anisotropy: I. Hysteresis loops, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 2779–2792 (1993).
- [32] M. Walker, P. I. Mayo, K. O'Grady, S. W. Charles und R. W. Chantrell, The magnetic properties of single-domain particles with cubic anisotropy: II. Remanence curves, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 2793–2708 (1993).
- [33] J. Osborn, Demagnetization factors of the general ellipsoid, *Phys. Rev.* **67**(11+12), 351–357 (1945).
- [34] D. Kechrakos und K. N. Trohidou, Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles, *Phys. Rev. B* **58**(18), 12169–12177 (1998).
- [35] M. Blanco-Mantecón und K. O'Grady, Interaction and size effects in magnetic nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* **296**, 124–133 (2006).
- [36] J. García-Otero, M. Porto und J. Rivas, Henkel plots of single-domain ferromagnetic particles, *J. Appl. Phys.* **87**(10), 7376–7381 (2000).
- [37] R. W. Chantrell, J. Popplewell und S. W. Charles, The coercivity of a system of single domain particles with random oriented easy axes and a distribution of particle size, *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18**, 1123–1124 (1980).
- [38] W. Luo, S. R. Nage, T. F. Rosenbaum und R. E. Rosensweig, Dipole interactions with random anisotropy in a frozen ferrofluid, *Phys. Rev. Lett.* **67**(19), 2721–2724 (1991).
- [39] K. Davies, S. Wells, R. Upadhyay, S. Charles, K. O'Grady, M. El Hilo, T. Meaz und S. Mørup, The observation of multi-axial anisotropy in ultrafine cobalt ferrite particles used in magnetic fluids, *JMMM* **149**, 14–18 (1995).
- [40] E. Wohlfarth, Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles, *J. Appl. Phys.* **29**, 595–596 (1958).
- [41] D. G. Gray Edt., *American Institute of Physics, Third Edition*, McGraw-Hill Book Company (1982).
- [42] O. Henkel, Remanenzverhalten und Wechselwirkungen in hartmagnetischen Teilchenkollektiven, *phys. stat. sol.* **7**, 919–929 (1964).
- [43] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Bd. 51, Dover (1997).
- [44] M. I. Shliomis, Magnetic fluids, *Sov. Phys.-Usp.* **17**(2), 153–169 (1974).
- [45] S. Odenbach, Ferrofluide - ihre Grundlagen und Anwendungen, *Physik in unserer Zeit* **32**(3), 122–127 (2001).
- [46] P. C. Fannin und W. T. Coffey, Contribution of particle effects to resonance in ferrofluids, *Phys. Rev. E* **52**(6), 6129–6140 (1995).

- [47] O. Michele, J. Hesse, H. Bremers, E. K. Polychroniadis, K. G. Efthimiadis und H. Ahlers, Magnetization experiments on frozen ferrofluids, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 427–443 (2004).
- [48] N. Hanh, O. Quy, N. Thuy, L. Tung und L. Spinu, Synthesis of cobalt ferrite nanocrystallites by forced hydrolysis method and investigation of their magnetic properties, *Physica B* **327**, 382–384 (2003).
- [49] R. M. Cornell und U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, VCH (1996).
- [50] M. Djennad, D. Benachour, H. Berger und R. Schomäcker, Poly(vinyl alcohol) ultrafine membrans: Synthesis, characterization, the use for enzyme immobilization, *Eng. Life Sci.* **446-452**, 548 (2003).
- [51] S. Foner, Vibrating sample magnetometer, *Rev. Sci. Instr.* **30**, 548 (1959).
- [52] S. Chikazumi, *Physics of ferromagnetism - second edition*, Oxford science publication (1997).
- [53] F. Döbrich, *Magnetfeldabhängige Röntgenkleinwinkelstreuung an Nanostab Ferrofluiden*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2006).
- [54] H. Shenker, Magnetic Anisotropy of Cobalt Ferrite ($\text{Co}_{1.01}\text{Fe}_{2.00}\text{O}_{3.62}$) and Nickel Cobalt Ferrite ($\text{Ni}_{0.72}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$), *Phys. Rev.* **107**(5), 1246–1249 (1957).
- [55] M. Grigirova, H. Blythe, V. Blaskov, V. Rusanov, V. Petkov, V. Masheva, D. Nihtianova, L. Martinez, J. Muñoz und M. Mikhov, Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized CoFe_2O_4 powders, *JMMM* **183**, 163–172 (1998).
- [56] C. Holm und J.-J. Weis, The structure of ferrofluids: A status report, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **10**, 133–140 (2005).
- [57] K. Butter, P. Bomans, P. Frederik, G. Vroege und A. Philipse, Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy, *nature materials* **2**, 88–91 (2003).
- [58] T. Canal und N. A. Peppas, Correlation between mesh size and equilibrium degree of swelling of polymeric networks, *J. of Biomed. Mat. Res.* **23**, 1183–1193 (1989).
- [59] F. Fergg, F. J. Keil und H. Quader, Investigations of the microscopic structure of poly(vinyl alcohol) hydrogels by confocal laser scanning microscopy, *Colloid Poly. Sci* **279**, 61–67 (2001).
- [60] G. Auernhammer, D. Collin und P. Martinoty, Viscoelasticity of suspensions of magnetic particles in a polymer: effect of confinement and external field, *J. Chem. Phys.* **124**, 204907 (2006).
- [61] A. Aharoni, Angular dependence of nucleation by curling in a prolate spheroid, *J. Appl. Phys.* **82**, 1281–1287 (1997).

- [62] E. C. Muniz und E. C. Geuskens, Compressive Elastic Modulus of Polyacrylamide Hydrogels and Semi-IPNs with Poly(N-isopropylacrylamide), *Macromolecules* **34**, 4480–4484 (2001).
- [63] F. Horkay und M. Zrínyi, Studies on the Mechanical and Swelling Behavior of Polymer Networks Based in the Scaling Concept. 4. Extension of the Scaling Approach to Gels Swollen to Equilibrium in a Diluent of Arbitrary Activity, *Macromolecules* **15**, 1306–1310 (1982).
- [64] F. Horkay und M. Nagy, Elasticity of Swollen Polyvinyl Alcohol and Poly(Vinyl Acetate) Networks, *Polymer Bulletin* **3**, 457–463 (1980).

Danksagung

Zum Ende dieses Schriftstücks ist es an der Zeit sich bei all den Menschen zu bedanken, die in irgendeiner - wie auch immer gearteten - Form zum Fertigstellen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst möchte ich mich natürlich bei Herrn Prof. Dr. Birringer bedanken, der mir durch die Vergabe des Themas und die, bereits für die Diplomarbeit erfolgte, freundliche Aufnahme an seinen Lehrstuhl überhaupt erst die Möglichkeit gab, diese Arbeit anzufertigen. Selbstverständlich muss in diesem Kontext auch dem direkten Betreuer meiner Arbeit Herrn Dr. Andreas Tschöpe gedankt werden, dessen fortwährende Anregungen der Arbeit immer wieder weiteren Antrieb verliehen.

Herrn Prof. Dr. Christian Wagner danke ich für die Bereitschaft, das Zweitgutachten zu erstellen.

Natürlich geht mein Dank auch in das "Technikerbüro", denn ohne Herrn Jörg Schwarz wären die verschiedenen während der Arbeit entstandenen Aufbauten nicht möglich gewesen und einige Messgeräte nicht in Betrieb geblieben. Bei Jörg Schmauch möchte ich mich insbesondere für die Vermittlung verschiedener elektronenmikroskopischer Methoden bedanken. Mein besonderer Dank geht an alle aktuellen und verflossenen Arbeitsgruppenmitglieder, die ich in meiner Zeit am Lehrstuhl kennenlernen durfte. Denn sie alle hatten Einfluss auf mich und meine Arbeit. Sei es durch Unterstützung im Labor, interessante Diskussionen oder einfach nur ein angenehmes Arbeitsklima. Insbesondere möchte ich mich bei Frau Anne-Catherine Probst und Frau Annegret Günther für ihr stets offenes Ohr, Verständnis und Unterstützung bedanken. Letzterer sowie u.a. den Herren Tobias Klein und Philipp Bender schulde ich besonderen Dank, da durch ihre Folgearbeiten die ersten Jahre meiner Dissertationszeit, von denen in dieser Arbeit nichts zu lesen ist, einen ungeahnten Nutzen haben. Selbstredend möchte ich mich auch bei der wechselnden Bürobelegschaft Frank Döbrich, Sasa Killasonia, Martin Schwarz, Daniel Michels und Dörte Junk für das angenehme mitunter lustige Büroklima bedanken. Zweifelsohne dürfen auch Andreas Michels, Christine Joerg, Markus Ames, Patrik Zimmer, Anja Sander, Adrian Ferdinand, Christian Lang, Jürgen Markmann, Markus Ziehmer, Helmut Wolf, Timo Bohnenberger, Markus Thirion, Stella Oldenbürger, Manuel Grewer, Christian Braun, Christian Gräf, Jürgen Engeldinger, Stefan Philippi und Carl Krill auf dieser Liste nicht fehlen, hoffentlich habe ich jetzt niemanden vergessen, falls ja sei es mir bitte vergeben.

Ein großes Dankeschön geht auch an alle, die dieses Schriftstück gegengelesen haben. Hier sei aber nur Reinhold Schuh genannt, da alle anderen, die sich das angetan haben, bereits genannt wurden oder noch werden.

Auch möchte ich den Mitarbeitern der FH Kaiserslautern, die in Zweibrücken für ein sehr angenehmes Arbeitsklima sorgen, meinen Dank sagen. Insbesondere seien hier die aktuellen (Teil-)Bewohner meines Büros und Nachbarbüros genannt d.h. zurzeit Kai Schöner, Anton Rossin, Olaf Pohl, Andreas Vinzenz, Alexander May, Michael Kaufmann, Kamil Momot, Marc Krob, Daniel Backes und Laura Binder. Selbstverständlich bedanke ich mich in diesem Kontext auch recht herzlich bei Frau Prof. Dr. Monika Saumer, Frau Prof. Dr. Hildegard Möbius, Herrn Prof. Dr. Peter Pokrowsky und Herrn Prof. Dr. Konrad Wolf, die mir die Arbeit in Zweibrücken überhaupt erst ermöglich(t)en.

Schließlich möchte ich mich bei allen Freunden bedanken, ohne die das Beenden dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Einige hier passende Namen sind an anderer Stelle bereits gefallen, da ich aber so oder so nicht alle nennen kann, möchte ich nur David Holzer, Torsten Ludwig, Niels Brandt, Michael Braun, Sascha Simmet, Christian Kaczmarek, Eva und Carsten Rehling, Daniel Hill, Clara Zimmermann und Alessia Rickert erwähnen. Aber auch alle anderen, die hier jetzt leider namentlich fehlen, mögen sich herzlichst bedankt fühlen.

Zu guter Letzt bedanke ich mich zu tiefst bei meinen Eltern Hilde und Gerhard Monz, die mich stets und in jeder Lebenslage unterstütz(t)en und dadurch auch zu dieser Arbeit einen elementaren Beitrag leisteten.