

# Nanostab-Ferrofluide



## Dissertation

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

von

Christian Lang

Universität des Saarlandes

2005

Tag des Kolloquiums: 20.02.2006

Dekan: Prof. Dr. Wichert

Berichterstatter: Prof. Dr. Birringer  
Prof. Dr. Lücke  
Prof. Dr. Wagner

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Magnetismus der Nanostäbe</b>	<b>11</b>
2.1	Einleitung	11
2.1.1	Die magnetischen Felder $\vec{B}$ , $\vec{H}$ und $\vec{M}$	11
2.1.2	Magnetisierung	12
2.1.3	Suszeptibilität	12
2.1.4	ac-Suszeptibilität	13
2.2	Magnetismus der Materie	13
2.2.1	Atomarer Dia- und Paramagnetismus	13
2.2.2	Magnetismus kondensierter Materie	14
2.3	Ferromagnetismus	15
2.4	Gesamtenergie eines Ferromagneten	16
2.5	Größenabhängigkeit, Superparamagnetismus	17
2.5.1	Eindomänenteilchen	18
2.5.2	Superparamagnetismus	18
2.6	Formanisotropieenergie	19
2.6.1	Formanisotropieenergie rotationssymmetrischer Körper	20
2.7	Bestimmung des Entmagnetisierungsfaktors $D_{\parallel}$	21
2.7.1	Stoner-Wohlfarth Modell	22
2.7.2	Jacobs-Bean Modell	22
2.8	Magnetische Relaxation	24
2.9	Néelsche Relaxation	25
2.10	Brownsche Relaxation	26
2.10.1	Rotationsdiffusionskoeffizient formanisotroper Partikel	27
2.10.2	Brownsche Relaxation in Anwesenheit eines konstanten Magnetfeldes	30
2.11	Frequenzspektrum der Relaxationen	31
2.11.1	Debye-Modell	31
2.11.2	Cole-Cole-Modell	32
2.12	Der Magnetoviskose Effekt	33
<b>3</b>	<b>Synthese der Nanostäbe</b>	<b>37</b>
3.1	Einleitung	37
3.2	Partikelgröße	38
3.3	Syntheseverfahren	39
3.4	Partikelgenese im Prozess der Inertgaskondensation	40
3.4.1	Entstehung formanisotroper Partikel	41

3.5	Konzeption und Aufbau eines Aerosolreaktors . . . . .	42
3.5.1	Konzeption . . . . .	42
3.5.2	Aufbau . . . . .	43
3.5.3	Syntheseverlauf . . . . .	44
3.6	Herstellen des Ferrofluids . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Methodik</b>	<b>47</b>
4.1	XRD . . . . .	48
4.1.1	Auswertung . . . . .	48
4.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	49
4.3	Magnetometrie . . . . .	53
4.3.1	VSM . . . . .	53
4.3.2	PPMS . . . . .	53
4.3.3	Messverfahren . . . . .	53
4.3.4	$M(H)$ Messungen an im Feld eingefrorenen Ferrofluiden . . . . .	55
4.3.5	Wechselfeld(ac)-Suszeptibilität . . . . .	56
4.4	Rheologie . . . . .	58
4.5	Volumen der Nanostäbe . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>63</b>
5.1	Nachweis der Nanostäbe . . . . .	63
5.2	Quantitative Bestimmung von $\delta_n V$ . . . . .	67
5.3	Bestimmung von Volumen $V$ und Aspekt $n$ . . . . .	69
5.4	Verhalten konventioneller, konzentrierter Ferrofluide . . . . .	73
5.5	Bestimmung des Magnetoviskosen Effektes . . . . .	76
5.5.1	Vergleich mit konventionellen, konzentrierten Ferrofluiden . . . . .	80
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>83</b>
6.1	Zusammenfassung . . . . .	83
6.2	Wissenschaftliche Relevanz . . . . .	84
6.3	Technologische Relevanz . . . . .	84
6.4	Ausblick . . . . .	85
<b>A</b>	<b>Remanenz ausgerichteter, eingefrorener Ferrofluide</b>	<b>87</b>
<b>B</b>	<b>Theoretische Modellierung des PAV-Viskosimeters</b>	<b>91</b>
B.1	Scherratenabhängige Magnetisierung der Ferrofluide . . . . .	91
B.2	Ansatz zur theoretischen Beschreibung des PAV-Viskosimeters . . . . .	93
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>99</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Agglomeratlänge . . . . .	9
2.1	Brillouin-, Langevinfunktion . . . . .	15
2.2	Simulierte Domänenstruktur . . . . .	16
2.3	Vortex Konfiguration . . . . .	18
2.4	Eindomänenteilchen . . . . .	19
2.5	Rotationssymmetrischer Körper . . . . .	21
2.6	Formanisotropiekonstante des Stoner-Wohlfarth- und Jacobs-Bean-Modells . .	24
2.7	Verhältnis der Anisotropieenergien eines Eisenpartikels . . . . .	25
2.8	Aspekt- und Temperaturabhängigkeit der Néelschen Relaxationsfrequenz . . .	27
2.9	Korrekturfaktor $\delta_n$ . . . . .	28
2.10	Lage der Brownschen sowie der Néelschen Relaxationsfrequenzen . . . . .	29
2.11	Resonanzfrequenz von Fe-Partikeln unterschiedlicher Volumina . . . . .	30
2.12	Frequenzabhängige Suszeptibilität nach dem Cole-Cole Modell . . . . .	32
2.13	Relaxationsfrequenzverteilungsfunktion des Cole-Cole Modells . . . . .	33
2.14	Magnetoviskoser Effekt . . . . .	34
3.1	Übergangstemperaturen von Brownscher zu Néelscher Relaxation . . . . .	39
3.2	Dipol-Dipol-Energie für verschiedene Konfigurationen benachbarter Dipole . .	42
3.3	Zusammensetzung einer Ferrofluid-Probe . . . . .	43
3.4	Skizze des konstruierten Aerosolreaktors. . . . .	43
4.1	Schematische Darstellung der XRD-Anordnung in $\theta$ - $\theta$ -Geometrie . . . . .	48
4.2	Hellfeld- und Dunkelfeldabbildungen . . . . .	50
4.3	Strahlengang im TEM . . . . .	51
4.4	TEM: Projektionseffekte . . . . .	51
4.5	TEM-Hellfeldaufnahmen der Probe NRB150 . . . . .	52
4.6	Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Agglomeratlänge . . . . .	52
4.7	Schematischer Aufbau der verwendeten Magnetometer. . . . .	54
4.8	$M(H)$ -Messung der Probe SP3 . . . . .	54
4.9	Ergebnisse der Anpassung in Abbildung 4.8 . . . . .	55
4.10	Remanenz einer im Feld eingefrorenen Ferrofluidprobe . . . . .	56
4.11	Imaginärteil der Nullfeld-Suszeptibilität der Probe NRB79 . . . . .	57
4.12	Farbflächenogramm des Imaginärteils (siehe Abb. 4.11) . . . . .	58
4.13	Geometrie der Kegel-Platte-Anordnung . . . . .	58
4.14	Skizze des PAV-Systems. . . . .	59
4.15	Komplexe Geometrie der dispergierten Nanopartikel . . . . .	60

5.1	Probe NRB69 ohne messbare Anteile an Nanostäben. . . . .	64
5.2	Nachweis der Nanostäbe in Probe NRB61 . . . . .	65
5.3	Verlauf der Remanenz im Feld eingefrorener Nanostab-Ferrofluide . . . . .	67
5.4	TEM-Hellfeldabbildungen der Probe NRB79. . . . .	68
5.5	Temperaturabhängige Brownsche Relaxationsfrequenz $f_B$ der Probe NRB79. . . . .	69
5.6	dc-Feld abhängige ac-Suszeptibilität . . . . .	71
5.7	Relaxationsfrequenz gegen dc-Feld . . . . .	72
5.8	TEM-Aufnahme einer in der Sammelprobe SP4K enthaltenen Einzelprobe . . . . .	72
5.9	TEM-Hellfeldabbildungen des Ferrofluids APG934. . . . .	73
5.10	$\chi''$ des Fluids APG934 im Nullfeld . . . . .	74
5.11	$\chi''$ des Fluids APG934 unter versch. dc-Feldern . . . . .	74
5.11	$\chi''$ des Fluids APG934 unter versch. dc-Feldern . . . . .	75
5.12	Vergleich des konventionellen Fluids APG934 mit dem Nanostab-Ferrofluid sp4k . . . . .	76
5.13	Magnetoviskoser Effekt der Probe SPS2 . . . . .	77
5.14	Abnahme des ausgewerteten Partikelvolumens mit der Anregungsfrequenz $f$ . . . . .	78
5.15	Frequenzabhängigkeit des Magnetoviskosen Effektes der Probe SPS2 . . . . .	79
5.16	Magnetoviskoser Effekt des Fluides APG513a für verschiedene Scherraten . . . . .	80
5.17	Magnetoviskoser Effekt der Nanostab-Ferrofluide (rot) im Vergleich zu einem kommerziellen Fluid (schwarz) [1]. . . . .	81
A.1	Remanenz einer im Feld eingefrorenen Ferrofluidprobe . . . . .	89
B.1	Magnetisierung ruhender und gescherter Fluide . . . . .	93
B.2	Scherabhängigkeit der Magnetisierung . . . . .	94

# Kapitel 1

## Einleitung

In der Natur ist das Auftreten einer ferromagnetischen Ordnung dem Aggregatzustand der festen Materie vorbehalten. Stets liegen die Schmelztemperaturen magnetischer Materialien oberhalb deren Curie-Temperatur, welche den Übergang von ferromagnetischer zu paramagnetischer Ordnung kennzeichnet. Lediglich für exotische Systeme wie stark unterkühlte Schmelzen oder etwa die suprafluide A1 Phase des  $^3\text{He}$  ist eine magnetische Fernordnung im flüssigen Zustand beobachtet worden [2, 3, 4]).

Für eine technische Anwendung solch magnetischer Fluide müssen diese jedoch stabil bei Raumtemperatur vorliegen. Unter diesen Bedingungen kann jedoch kein magnetisches Material ohne Verlust seiner magnetischen Ordnung in den flüssigen Aggregatzustand versetzt werden. Möglich macht das ein kolloidales System aus ferromagnetischen Partikeln in einer unmagnetischen Flüssigkeit. Dieses mehrphasige System ermöglicht bei Raumtemperatur die Darstellung einer magnetischen Flüssigkeit. Zur Vermeidung der Sedimentation im Gravitationsfeld und der Agglomeration aufgrund magnetischer Dipolwechselwirkung sind magnetische Partikel mit einer Größe von weniger als 15 nm erforderlich, welche zusätzlich sterisch oder elektrostatisch stabilisiert werden müssen. Damit ist es möglich, eine Phasenseparation durch Agglomeration und Sedimentation zu verhindern. Liegt nur eine kurzzeitige Stabilisierung vor, spricht man allgemein von Magnetorheologischen Flüssigkeiten. Sind die Fluide permanent stabilisiert, werden sie als Ferrofluide bezeichnet.

Anwendung finden diese speziellen Fluide in verschiedenen technologischen Bereichen. Seit den 70er Jahren werden Ferrofluide beim Bau hochwertiger Hifi-Hochtöner verwendet [5]. Einige Tropfen Ferrofluid im Luftspalt des Dauermagneten führen neben der verbesserten Wärmeableitung der Schwingspule zu einer Linearisierung des Frequenzganges durch Unterdrückung unerwünschter Resonanzen. In der Medizintechnik nutzt man die Möglichkeit Ferrofluide mittels magnetischer Gradienten selektiv in bestimmten Körperpartien (z.B. Tumore) anzureichern. Mittels magnetischer Wechselfelder können diese durch räumlich begrenzte Erwärmung (Hyperthermie [6]) oder Freisetzung eines medizinischen Wirkstoffes [7] gezielt behandelt werden. Weitere Anwendungsgebiete sind die Schmierung und Abdichtung von Drehdurchführungen sowie Schwingungsdämpfer und Spezialdichtungen.

Seit der ersten Herstellung von Ferrofluiden Mitte der Sechziger Jahre [8] wird auf experimenteller und theoretischer Ebene intensiv am Verständnis des Verhaltens der Ferrofluide gearbeitet. Der Untersuchung des wechselseitigen Einflusses der magnetischen und rheologischen Eigenschaften (Magnetoviskoser Effekt) der Ferrofluide gilt hierbei besonderes Interesse, stellt dieser Effekt doch die Grundlage für das einzigartige Verhalten der Ferrofluide dar. Über diesen Zusammenhang wurde 1969 erstmals von R. E. Rosensweig [9] berichtet:

Wird ein Ferrofluid von einem konstanten Magnetfeld durchsetzt, so steigt dessen Viskosität mit zunehmender Feldstärke. Schert man ein feldfreies Ferrofluid, so ist die Bewegung der Partikel mit der Vortizität der Strömung verknüpft, diese führt zu einer Rotation der Partikel. Wird nun ein konstantes Magnetfeld überlagert, so findet abhängig vom Winkel zwischen Feld und der Vortizität der Strömung eine Konkurrenz der auf die Partikel wirkenden magnetischen und viskosen Drehmomente statt. Das Drehmoment, welches versucht die Partikel in Feldrichtung zu orientieren, verlangsamt die Rotation im Fluid und stellt makroskopisch eine Viskositätserhöhung dar. Eine erste theoretische Beschreibung wurde 1972 von Shliomis formuliert [10] und berücksichtigt neben den magnetischen und mechanischen Drehmomenten auch die Brownschen Bewegung der magnetischen Partikel im Fluid.

Beschreiben die ersten Arbeiten Ferrofluide als Ensemble nicht wechselwirkender, monodisperser Partikel [10, 11] so zeigten Messungen an konzentrierten Fluiden die Notwendigkeit des Einbezugs von Polydispersität und der Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Partikeln [12]. Aufgrund der Polydispersität der Partikelgrößen finden sich in den Fluiden Partikel mit mehr als dem zweifachen des Durchschnittsvolumens. Trotz ihrer geringen Konzentration hat diese Fraktion entscheidenden Einfluss auf das magnetoviskose Verhalten des Fluides [12, 13]. Aufgrund der langen Reichweite und der starken Größenabhängigkeit der magnetisch dipolaren Wechselwirkung bilden diese Partikel dynamische, kettenförmige Agglomerate [14], welche auch ohne Anwesenheit eines externen Magnetfeldes vorliegen [15, 16]. Diese dynamischen Ketten mit großem Aspektverhältnis (Verhältnis Länge:Durchmesser  $\geq 2:1$ ) dominieren das magnetoviskose Verhalten der Fluide [12]. Vergleichbar einem Paddel findet bei Rotation in einem angelegten Feld ein, gegenüber einer Kugel, stark erhöhter Kraftübertrag auf das Fluid statt [13]. Der damit verbundene Magnetoviskose Effekt übertrifft denjenigen vergleichbarer sphärischer Partikel um mehrere Größenordnungen [12]. Die Länge dieser Ketten steigt mit wachsendem Magnetfeld an. Eine Scherung der Flüssigkeit hingegen führt zu einem Zerbrechen der kettenförmigen Agglomerate [13]. Dieses feld- und scherratenabhängige Aspektverhältnis der Agglomerate stellt eine Herausforderung bei der Untersuchung des Magnetoviskosen Effektes dar. Theoretisch muss die Abhängigkeit der Kettenlänge von der Magnetfeldstärke und der Scherrate ermittelt werden, um eine Beschreibung des Magnetoviskosen Effektes in solchen Ferrofluiden zu ermöglichen. Die experimentelle Verifikation des Einflusses der Agglomerate muss bei sehr kleinen Scherraten ( $\dot{\gamma} < 10 \text{ s}^{-1}$ ) erfolgen, um einen Zerfall der Ketten zu Einzelpartikeln zu vermeiden [1].

Gelingt es magnetische Partikel mit feld- und scherratenunabhängigem Aspektverhältnis herzustellen, wird neben der vereinfachten theoretischen Beschreibung ein starker Magnetoviskoser Effekt in einem großen Scherratenbereich möglich. Bei Verwendung solcher Partikel in Ferrofluiden kann mittels kleiner Magnetfelder ( $\sim 10 \text{ mT}$ ) eine variable Viskositätsänderung von mehreren Größenordnungen induziert werden. Dieser Effekt ist dann auch im technologisch interessanten Bereich großer Scherraten erreichbar. In ferrofluidbasierten Dämpfungssystemen könnte so mittels eines variablen Magnetfeldes eine aktive Anpassung der Dämpfungscharakteristik über die gezielte Einstellung der Viskosität erfolgen.

Zur Erreichung dieses Zieles ist es notwendig die dynamischen kettenförmigen Strukturen durch starre Strukturen fester Länge zu ersetzen. Bei genügender Verdünnung könnte dann aufgrund fehlender Agglomeration von einem konstanten mittleren Aspektverhältnis der Strukturen ausgegangen werden. Untersuchungen zur Strukturbildung ferromagnetischer Aerosoldeposite aus Eisen-Nanopartikeln im äußeren Magnetfeld [17], zeigten die Möglichkeit teilversinterte Ketten aus metallischen Eisen/Eisenoxid-Nanopartikeln zu erzeugen. Startpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Erzeugung magnetisch gekoppelter Ketten aus nanoskaligen Eisenpartikeln. Durch Teilversinterung entstehen stabförmige Eisen-



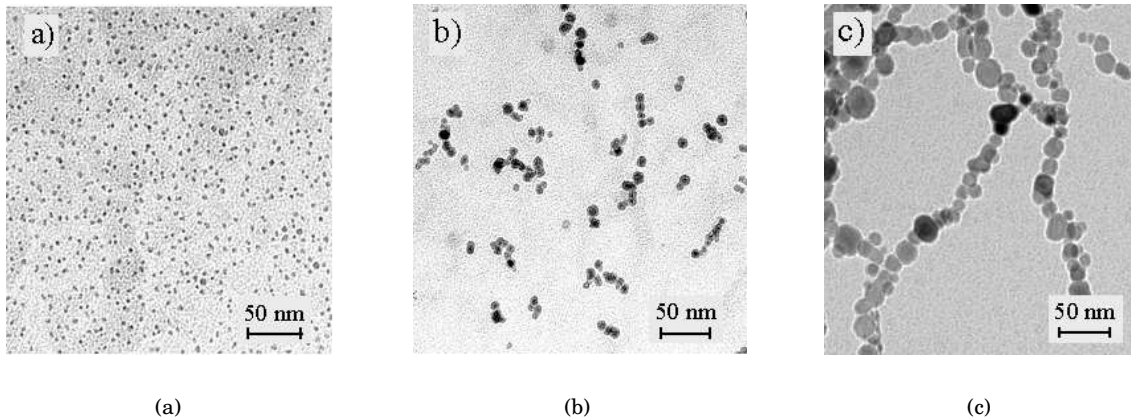


Abbildung 1.1: Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Länge entstehender Agglomerate. Durch Variation der Partikelgröße können Einzelpartikeln (a), extrem kurzgekettete Agglomerate (b) oder auch längere Ketten mit ausgeprägter Formanisotropie (c) erzeugt werden.

partikel. Das Aspektverhältnis dieser *Nanostäbe* muss mindestens so groß sein, dass über die Formanisotropieenergie eine feste Kopplung des magnetischen Momentes an die große Partikelachse entsteht. Eine obere Schranke des Aspektes ergibt sich aus der Dispergierbarkeit der Partikel zu einem stabilen Ferrofluid. Jenseits dieser Schranke sind die Partikel keine Brownschen Partikel mehr und sedimentieren ab. Erreicht wurde diese Partikelmorphologie mittels einer Aerosolsynthese im Verlaufe derer elementares Eisen verdampft, und zu Nanopartikeln kondensiert wurde. Diese Partikel wurden im Aerosol zu stabilen Ketten versintert (*Nanostäbe*) und mit Hilfe eines Coatings vor weiterer Agglomeration geschützt. In Abbildung 1.1 ist abgebildet, wie durch Variation der Partikelgröße unterschiedlich lange Ketten erzeugt werden können. Ziel dieser Arbeit ist es, neben der Etablierung der Präparation, insbesondere die magnetischen und magnetoviskosen Eigenschaften solcher Nanostab-Ferrofluide zu erforschen.

Im nächsten Kapitel folgt eine Einführung in die zum Verständnis der magnetischen Eigenschaften der Nanostäbe notwendigen Theorie. Daran anschließen wird ein Einblick in die Synthese der Nanostäbe.

Nach Vorstellung der angewandten Methodik in Experiment und Auswertung folgt die Präsentation der erhaltenen Ergebnisse und deren Diskussion im Kontext der aktuellen Forschung, insbesondere der publizierten Untersuchungen an konventionellen, konzentrierten Ferrofluiden, welche einen deutlichen Einfluss dynamischer Kettenbildung aufweisen [1]. In Abgrenzung hierzu ist der Einfluss des starren Aufbaus der Nanostäbe auf das Verhalten der Ferrofluide nachzuweisen. Es ist zu zeigen, dass es gelingt, den erwarteten großen Magnetoviskosen Effekt auf den Bereich kleinerer Magnetfelder auszudehnen und einen über einen großen Scherratenbereich konstanten Magnetoviskosen Effekt zu erhalten. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf zukünftige Untersuchungen und sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit ergebende Fragestellungen.



# Kapitel 2

## Magnetismus der Nanostäbe

### 2.1 Einleitung

Ziel dieses Kapitels ist die theoretische Beschreibung des magnetischen Verhaltens der *Nanostäbe*. Ausgehend von allgemeinen Grundlagen wird die dazu notwendige Theorie dargestellt. Beginnend bei bekannten Konzepten wird eine Betrachtung des Einflusses des geometrischen Aspektverhältnisses auf das magnetische Verhalten vorgestellt, welche es erlaubt, die experimentell hergestellten Partikel zu charakterisieren. Abgeschlossen wird das Kapitel mit einem kurzen Überblick über die theoretische Beschreibung des Magnetoviskosen Effektes.

Als Grundlage der folgenden Einführung in den Magnetismus wurde das Buch von Amikam Aharoni [18] verwendet. Es deckt nahezu alle Bereiche des im Rahmen dieser Arbeit benötigten Magnetismus ab. Lediglich durch die konsequente Verwendung des SI-Einheitensystems wird von [18] abgewichen ([18] S. 131f). Als Ergänzung und Vertiefung wird im folgenden Text auf die entsprechenden Stellen dieses Werkes hingewiesen.

#### 2.1.1 Die magnetischen Felder $\vec{B}$ , $\vec{H}$ und $\vec{M}$

Grundlage der Beschreibung des Magnetismus sind die 3 Felder  $\vec{B}$ ,  $\vec{H}$  und  $\vec{M}$ . Diese sind im statischen Fall über folgende Gleichung

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.1)$$

miteinander verknüpft. Hier und im Folgenden wird ausschließlich das SI-System verwendet. Die magnetische Induktion  $\vec{B}$  hat die Einheit  $T = V s/m^2$ , die Feldstärke  $\vec{H}$  und die Magnetisierung  $\vec{M}$  werden in  $A/m$  angegeben, und  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} V s/A m$  bezeichnet die Vakuumpermeabilität. Weitere Feldbezeichnungen, die verwendet werden, sind  $\vec{B}_{\text{ext}}$ ,  $\vec{B}_{\text{int}}$ ,  $\vec{H}_{\text{ext}}$ ,  $\vec{H}_{\text{int}}$  und  $\vec{H}_{\text{ent}}$ . Diese stellen allgemein additive Aufspaltungen der Grundfelder  $\vec{H}$  und  $\vec{B}$  dar und werden im Folgenden für den Rahmen dieser Arbeit definiert (vergleiche hierzu [18] S. 109f, 142ff).

In Abwesenheit von Materie  $\vec{M} = \vec{0}$  vereinfacht sich Gleichung 2.1 zu:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}. \quad (2.2)$$

Durchsetzt man Materie endlicher Ausdehnung mit einem magnetischen Feld  $\vec{M} \neq \vec{0}$ , wird  $\vec{H}$  üblicherweise in einen Anteil der erregenden Feldquelle (z.B. Spule)  $\vec{H}_{\text{ext}}$  und in einen An-

teil des der Materie entspringenden Entmagnetisierungsfeldes  $\vec{H}_{\text{ent}}$  aufgespalten. Während  $\vec{H}_{\text{ext}}$  z.B. im Falle einer stromdurchflossenen Spule aus Strom und Spulengeometrie berechenbar ist, ist das Entmagnetisierungsfeld  $\vec{H}_{\text{ent}}$  Folge der klassischen Wechselwirkung der in der Materie enthaltenen magnetischen Dipole (eine sehr gute Herleitung des Entmagnetisierungsfeldes findet sich in [18] 142ff). Das interne Feld  $\vec{H}_{\text{int}}$  in magnetisierter Materie ist gleichzusetzen mit der allgemeinen Definition von  $\vec{H}$  in Gleichung 2.1. Die Verwendung von  $\vec{H}_{\text{int}}$  dient zur Verdeutlichung, dass im Inneren von Materie ein von  $\vec{H}_{\text{ext}}$  verschiedenes Feld anliegt. Da allgemein bei Messungen nur  $\vec{H}_{\text{ext}}$  zugänglich ist, wird durch Verwendung von  $\vec{H}_{\text{int}}$  explizit die Verwendung des gesamten Feldes  $\vec{H}$  erklärt. Analog verdeutlicht die Verwendung von  $\vec{B}_{\text{int}} \equiv \vec{B}$  das von  $\vec{B}_{\text{ext}} = \mu_0 \vec{H}_{\text{ext}}$  abweichende Magnetfeld im Inneren der Materie. Mit Gleichung 2.1 lässt sich das interne Feld  $\vec{B}_{\text{int}}$  homogen magnetisierter Materie endlicher Ausdehnung schreiben als:

$$\vec{B}_{\text{int}} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.3)$$

$$= \mu_0 (\vec{H}_{\text{ext}} + \vec{H}_{\text{ent}} + \vec{M}). \quad (2.4)$$

## 2.1.2 Magnetisierung

Die räumliche Dichte der Dipol-Momente  $\vec{m}$  wird als Volumenmagnetisierung  $\vec{M}$  bezeichnet. Sie ergibt sich durch die auf das Volumen normierte Summation aller in einem Volumen  $V$  enthaltenen Dipol-Momente  $\vec{m}$ :

$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{m}}{V}. \quad (2.5)$$

Diese Definition der Volumenmagnetisierung bezeichnet einen Mittelwert über ein makroskopisches Volumen und macht keine Aussage über die räumliche Verteilung  $\vec{M}(\vec{r})$  der magnetischen Dipolmomente im Inneren des Volumens. Zu beachten ist auch, dass hier im Gegensatz zur sonst üblichen Konvention die intensive Größe  $M$  mit dem Großbuchstaben und das extensive Moment mit  $m$  bezeichnet wird.

## 2.1.3 Suszeptibilität

Die meisten Materialien besitzen im Bereich nicht zu tiefer Temperaturen und kleiner Felder einen einfachen linearen Zusammenhang zwischen Magnetisierung  $\vec{M}$  und magnetischer Feldstärke  $\vec{H}$  (siehe [18] S. 1f):

$$\vec{M} = \chi \vec{H}, \quad (2.6)$$

$\chi$  bezeichnet hier die dimensionslose magnetische Suszeptibilität. Stellt  $\chi$  im allgemeinen Fall einen zweidimensionalen Tensor dar, so kann in den meisten Fällen von einer Parallelität von  $\vec{M}$  und  $\vec{H}$  und damit einer skalaren Suszeptibilität ausgegangen werden. Verwendung findet in der Literatur auch oft eine effektive (besser verallgemeinerte) Suszeptibilität (vergl. [18] S. 3ff). Diese wird über die lokale Tangente der  $M(H)$ -Kurve in einem Punkt  $(H_0, M_0)$  definiert:

$$\chi_{\text{eff}} = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H_0}. \quad (2.7)$$

Dies ermöglicht in Fällen, in denen Gleichung 2.6 nicht allgemein anwendbar ist, die Möglichkeit der Verwendung eines verallgemeinerten Ausdrucks der Suszeptibilität.

### 2.1.4 ac-Suszeptibilität

Wird eine Probe einem zeitlich variablen Feld  $H(t) = H_0 e^{i\omega t}$  ausgesetzt, so kann im Allgemeinen nicht mehr von einer Gleichgewichtssituation ausgegangen werden. Benötigt die Magnetisierung einer Probe eine Zeit  $\tau_0$ , um einem äußeren Feld zu folgen (in Feldrichtung zu relaxieren), so wird deutlich, dass bei Anlegen eines magnetischen Wechselfeldes mit einer Kreisfrequenz  $\omega \geq \tau_0^{-1}$  keine Gleichgewichtsmagnetisierung der Probe erreicht wird. Aufgrund der endlichen Reaktionszeit der Magnetisierung ist daher von einer Phasenverschiebung ( $\phi$ ) zwischen dem anregenden Feld und dem Response der sich einstellenden Magnetisierung auszugehen. Zur Beschreibung dieses Sachverhaltes im Falle zeitlich periodischer Felder bietet sich die mathematische Beschreibung mittels komplexer Größen an. Für die komplexe Magnetisierung  $M(t) = M_0(\omega) e^{i(\omega t - \phi(\omega))}$  der Probe ergibt sich unter Verwendung einer komplexen, verallgemeinerten Suszeptibilität  $\chi$  (siehe Gl. 2.7) folgende Abhängigkeit von einem zeitabhängigen Magnetfeld  $H(t) = H_0 e^{i\omega t}$ :

$$M(t) = \chi H(t). \quad (2.8)$$

Unter der Annahme eines weiterhin linearen Zusammenhanges zwischen  $M_0$  und  $H_0$  bei konstantem  $\omega$  (Linearer Response) kann man die komplexe Suszeptibilität  $\chi$  schreiben als:

$$\chi = \chi' + i\chi'' = |\chi| \cdot e^{i\phi(\omega)}, \quad (2.9)$$

$$\tan \phi(\omega) = \frac{\chi''}{\chi'}. \quad (2.10)$$

$\chi'$  und  $\chi''$  bezeichnen Real- bzw. Imaginärteil der komplexen Suszeptibilität.

## 2.2 Magnetismus der Materie

Das magnetische Verhalten der Festkörper wird bestimmt vom Magnetismus der Elektronen. Beiträge des Kernmagnetismus können vernachlässigt werden, so dass das magnetische Verhalten eines Atoms von seiner elektronischen Struktur bestimmt wird.

### 2.2.1 Atomarer Dia- und Paramagnetismus

Wird ein Atom einem magnetischen Feld ausgesetzt, so werden magnetische Dipole induziert, welche antiparallel zum erregenden Feld stehen. Besitzt das Atom aufgrund eines nicht verschwindenden Gesamtdrehimpulses der Elektronen ein permanentes magnetisches Moment, so wird dieses in Feldrichtung ausgerichtet. Bei verschwindendem Gesamtdrehimpuls prägen die induzierten Dipole das magnetische Verhalten. Es liegt ein diamagnetisches Verhalten vor, die Magnetisierung ist dem Feld entgegengerichtet und die Suszeptibilität ist kleiner Null.

Im Falle nichtverschwindender Gesamtdrehimpulse überwiegt deren Einfluss und es liegt Paramagnetismus mit einer zur Feldrichtung parallelen Magnetisierung ( $\chi > 0$ ) vor.

Quantenmechanische Rechnungen liefern für das paramagnetische Moment  $\mu_a$  eines Atoms folgendes Ergebnis (siehe [18] S. 12ff):

$$\mu_a = g \mu_B J. \quad (2.11)$$

$g$  bezeichnet den Landé-Faktor, der sich aus dem Bahndrehimpuls  $L$ , dem Spindrehimpuls  $S$  und  $J$  der Gesamtspinzahl des Atoms ergibt ( $L$ ,  $S$  und  $J$  in Einheiten von  $\hbar$ ).  $\mu_B$  bezeichnet das Bohrsche Magneton:

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

$$\mu_B = \frac{|e| \hbar}{2m_e}. \quad (2.12)$$

Wirkt ein äußeres Magnetfeld  $\vec{H}_z = H_z \vec{e}_z$  auf den atomaren Spin  $\vec{\mu}_a$ , so greift ein Drehmoment  $\mu_0 \vec{\mu}_a \times \vec{H}$  an und dreht den Spin in Richtung des Feldes. Diese Ausrichtbewegung wird von der stochastischen thermischen Bewegung überlagert; das resultierende Moment wird durch den Wettbewerb der thermischen Energie  $k_B T$  und der magnetostatischen Energie  $-\vec{\mu}_a \cdot \vec{H}$  bestimmt.

Die Bestimmung des temperatur- und feldabhängigen zeitlichen Mittelwertes des atomaren Momentes in Feldrichtung  $\vec{e}_z$  ist aufgrund der atomaren Drehimpulsquantelung nur durch quantenmechanische Rechnung ermittelbar. Für den zeitlichen Mittelwert des atomaren Momentes  $\vec{\mu}_z$  oder den Mittelwert  $\vec{m}_z$  über ein Ensemble identischer Spins (Ergoden-Hypothese der statistischen Physik siehe S. 6f in [19]) ergibt sich folgendes Ergebnis:

$$\vec{\mu}_z = \vec{m}_z(y) = \mu_a B_J(y) \vec{e}_z,$$

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}y\right), \quad (2.13)$$

$$y = \frac{g \mu_0 \mu_B H}{k_B T} J.$$

$B_J(y)$  bezeichnet die Brillouinfunktion, welche in der Abb. 2.1 für mehrere Werte von  $J$  dargestellt ist. Im Falle klassischer Partikel erhält man als Lösung für den zeitlichen Mittelwert des Momentes in Feldrichtung die Langevinfunktion  $L(\xi)$  als Grenzwert der Brillouinfunktion ( $J \rightarrow \infty$ ) ([18] S. 83f):

$$L(\xi) = \frac{m_z}{m} \quad (2.14)$$

$$= \coth(\xi) - \frac{1}{\xi} \quad (2.15)$$

$$\xi = \frac{\mu_0 m H}{k_B T}.$$

Die in Abb. 2.1 zu erkennende Sättigung des zeitlichen Mittelwertes des Momentes  $m_z$  ist in dia- und paramagnetischen Materialien mit den zur Verfügung stehenden Feldstärken nicht erreichbar. Lediglich in superparamagnetischen Materialien (siehe Abschnitt 2.5.2) ist eine Sättigung der Momente erreichbar.

## 2.2.2 Magnetismus kondensierter Materie

Betrachtet man ein Ensemble von Atomen (z. B. einen Festkörper), so ist neben dem atomaren Magnetismus eine Wechselwirkung der atomaren Momente möglich. Festkörper aus diamagnetischen Atomen sind vollständig durch die Wechselwirkung der konstituierenden Atome mit dem äußeren Feld bestimmt. Als ein Paramagnet wird Materie aus paramagnetischen Atomen bezeichnet, welche ebenfalls vollständig durch die Interaktion der Atomspins

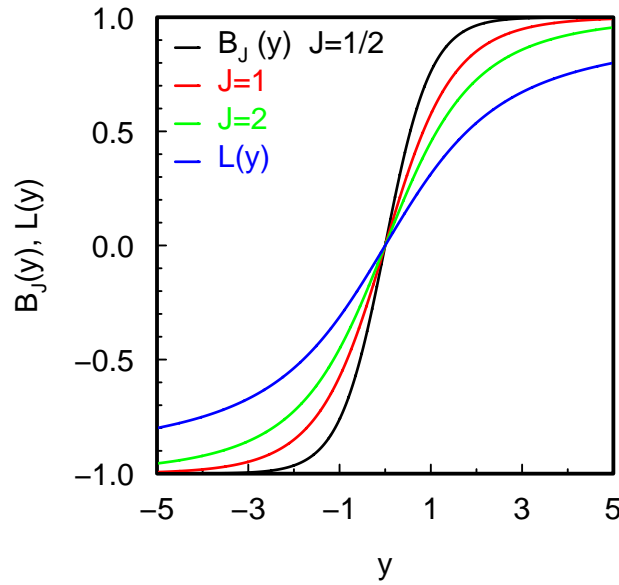


Abbildung 2.1: Brillouinfunktion  $B_J(y)$  für verschiedene  $J$  und Langevinfkt  $L$  ( $J \rightarrow \infty$ ).

mit dem äußeren Feld charakterisiert ist. Ensembles paramagnetischer Atome können jedoch über eine gerichtete Wechselwirkung (Austausch-WW) auch ohne äußeres Feld eine makroskopische Ausrichtung ihrer Spins aufbauen. Führt diese Wechselwirkung zu einer Parallelstellung benachbarter Spins, wird die entstehende Ordnung als ferromagnetisch bezeichnet. Im Falle einer antiparallelen Stellung benachbarter Spins spricht man von Antiferromagnetismus.

Der Wert der Magnetisierung eines Para- oder Ferromagneten bei Parallelstellung aller enthaltenen Dipolmomente bezeichnet man als Sättigungsmagnetisierung  $M_s$ :

$$M_s = \frac{\sum |\vec{m}|}{V}. \quad (2.16)$$

Besitzen alle Dipolmomente  $\vec{m}$  den gleichen Betrag  $m$  ergibt sich mit der Anzahl  $N$  aller Dipolmomente im Volumen  $V$ :

$$M_s = \frac{N}{V}m. \quad (2.17)$$

## 2.3 Ferromagnetismus

Bestimmend für den Aufbau eines Ferromagneten ist nicht nur die zuvor erwähnte Austausch-Wechselwirkung benachbarter Atomspins. So folgt zum Beispiel aus der Bevorzugung der Parallelität benachbarter Spins keineswegs die Parallelität aller in einem ferromagnetischen Körper vorkommenden Spins. Vielmehr liegt in makroskopischen Ferromagneten eine komplexe Substruktur sogenannter magnetischer Domänen (Abb. 2.2 zeigt eine simulierte Domänenstruktur einer 800x800 nm großen Fe-Scheibe<sup>1</sup>) vor. Neben weiteren Wechselwirkungen sind Temperatur und äußere Abmessungen wichtige Parameter, welche zur

<sup>1</sup>„Finite Elemente“ Simulation mit der Software OOMMF, <http://math.nist.gov/oommf/>.

Beschreibung des Ferromagneten vonnöten sind. Zum Verständnis des ferromagnetischen

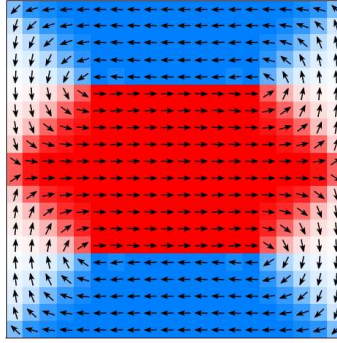


Abbildung 2.2: Simulierte Domänenstruktur einer 800x800 nm großen Fe-Scheibe.

Zustands wird im Folgenden die Gesamtenergie eines Ferromagneten unter Einbezug der verschiedenen Wechselwirkungen untersucht.

## 2.4 Gesamtenergie eines Ferromagneten

Die magnetische Gesamtenergie eines Ferromagneten ist eine Summe mehrerer Energierterme. Zu beachten ist, dass im Folgenden stets eine Energiedichte  $\epsilon$  der Form Energie/Volumeneinheit in  $\text{Jm}^{-3}$  betrachtet wird, sodass sich die Gesamtenergie  $E$  durch Integration über das Probenvolumen ergibt.

Den grundlegenden Energiebeitrag im Ferromagneten stellt die Austauschenergie dar. Zwei benachbarte Spins  $\vec{S}$  besitzen eine Austauschenergie:

$$E_A = -2 A \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (2.18)$$

$A$  bezeichnet die quantenmechanisch zu ermittelnde Austauschkonstante. Ist diese positiv, so besitzt der Zustand paralleler Spins die geringste Energie. Abweichungen von der Parallelität bedingen eine erhöhte Energie. Wechselt man von dieser atomistischen Definition zur einer kontinuierlichen Beschreibung, so kann die lokale Energiedifferenz der Austauschenergie durch den lokalen Gradienten der Magnetisierung  $\vec{M}$  beschrieben werden. Nach [20] ergibt sich folgender auf den gradientenfreien Fall normierter Ausdruck ( $i=x,y,z$ ):

$$\epsilon_A = A \sum_i \left( \frac{\nabla M_i}{|M|} \right)^2. \quad (2.19)$$

Befindet sich der Ferromagnet mit Magnetisierung  $\vec{M}$  in einem äußeren Feld  $\vec{H}_{ext}$ , so besitzt er zusätzlich eine als Zeemanenergie bezeichnete Energie

$$\epsilon_Z = -\mu_0 \vec{H}_{ext} \cdot \vec{M}, \quad (2.20)$$



deren Minimierung einer parallelen Ausrichtung von  $\vec{H}_{ext}$  und  $\vec{M}$  entspricht. Ein weiterer Energieterm, dem Zeemanterm ähnlich, ist die magnetostatische Selbstenergie des Ferromagneten. Die Wechselwirkung der magnetischen Dipole untereinander kann durch die Wechselwirkung mit einem von allen Dipolen erzeugten Feld (Entmagnetisierungsfeld)  $\vec{H}_{ent}$  beschrieben werden ([18] S. 141ff). Damit lässt sich die magnetostatische Selbstenergie  $\epsilon_{ent}$  schreiben als:

$$\epsilon_{ent} = -\frac{1}{2}\mu_0\vec{H}_{ent} \cdot \vec{M}. \quad (2.21)$$

Dieser Energiebeitrag und vor Allem dessen Abhängigkeit von der äußeren Form des Ferromagneten wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit unter dem Begriff der Formanisotropieenergie eine für das Verständnis des Magnetismus der Nanostäbe fundamentale Rolle spielen (siehe Abschnitt 2.6).

Besitzt der Ferromagnet eine kristalline Ordnung, so tritt ein weiterer Energiebeitrag zu Tage. Aufgrund der Verknüpfung der elektronischen Struktur der Atome mit der kristallinen Ordnung entsteht eine energetische Anisotropie für die räumliche Orientierung der magnetischen Momente. Abhängig von der Kristallstruktur entstehen bevorzugte Richtungen der Magnetisierung. Weicht die Magnetisierung eines Ferromagneten um den Winkel  $\theta$  von einer Vorzugsrichtung ab, so muß hierzu eine Energie

$$\epsilon_{KA} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \mathcal{O}(\sin^6 \theta) \quad (2.22)$$

angewendet werden. Diese Energiedichte wird charakterisiert durch die Anisotropiekonstanten  $K_i$ . Diese uniaxiale Kristallanisotropie mit einer als „leichten Achse“ bezeichneten Vorzugsrichtung ist typisch für Kristallstrukturen niedriger Symmetrie. Hochsymmetrische Strukturen wie z.B. kubische Gitter besitzen i.A. eine schwere Achse und dazu senkrecht eine leichte Ebene d.h. ein zweidimensional entartetes Minimum der Energie.

In polykristallinen Materialien mit statistischer Verteilung der Kristallorientierungen mittelt sich die Kristallanisotropie der einzelnen Kristallite heraus; die Gesamtprobe erscheint isotrop.

Weitere Energiebeiträge entstehen aus Oberflächenanisotropie und Magnetostriktion, diese Beiträge werden im Folgenden nicht weiter betrachtet, da sie für die Herleitung des magnetischen Verhaltens der Nanostäbe nicht relevant sind. Die Magnetostriktion ist mathematisch analog der Anisotropieenergie zu behandeln. Überdies ist deren Einfluss bei Verwendung experimenteller Kristallanisotropiekonstanten bereits berücksichtigt und muss nicht separat beachtet werden ([18] S. 87f). Die Oberflächenanisotropie ist theoretisch wie experimentell zu wenig erforscht, um im Rahmen dieser Arbeit berücksichtigt zu werden. Insgesamt ist jedoch davon auszugehen, dass aufgrund des hohen Aspektverhältnisses der zu untersuchenden Strukturen eine eindeutige Dominanz der Formanisotropie vorliegt. Kristall- und Oberflächenanisotropie stellen somit lediglich kleine Korrekturen des, durch die Formanisotropie dominierten Verhaltens dar.

## 2.5 Größenabhängigkeit, Eindomänenteilchen, Superparamagnetismus

Wichtige Kenngrößen eines ferromagnetischen Materials wie spontane Magnetisierung, Remanenz, Koerzitivität werden durch die räumliche Ausdehnung des Ferromagneten stark beeinflusst. Die Existenz von Eindomänenteilchen und das unterhalb des superparamagnetischen Limes auftretende paramagnetische Verhalten sind Effekte, die mit der Verringerung

der äußeren Abmessungen einhergehen. Da Nanostäbe lineare Abmessungen von einigen 10-100 nm besitzen, wird im Folgenden der Einfluss der Systemgröße auf das magnetische Verhalten behandelt. In diesem Zusammenhang wird punktuell näher auf das spezifische Verhalten von Eisen eingegangen.

### 2.5.1 Eindomänenteilchen

Verantwortlich für den Zerfall eines makroskopischen Ferromagneten in homogen magnetisierte Domänen ist die Minimierung der magnetostatischen Selbstenergie ([18] S. 116ff). Aufgrund des Wechsels der Magnetisierungsrichtung muss in den Übergangsbereichen der Domänen eine lokal erhöhte Austauschenergie aufgebracht werden. Energetisch begünstigt wird eine schrittweise Drehung der Magnetisierung in einer Schicht endlicher Dicke. Die Dicke der Schicht wird bestimmt vom Verhältnis der Austauschkonstante  $C$  zur Kristallanisotropie-Konstanten  $K_1$  und in [18] (S. 138ff) zu  $\sqrt{C/2K_1}$  abgeschätzt. Für Eisen ergibt sich mit  $C \sim 2 \cdot 10^{-11}$  J/m ([18] S. 135) und  $K_1 = 4.7 \cdot 10^4$  J/m<sup>3</sup> ([20]) ein Wert für die Dicke der Übergangsschicht von ca. 15 nm. Abschätzungen der Domänenwanddicke für Eisen in [20] (S. 287ff) liegen im Bereich von 30-70 nm. Verringert man die Größe des Ferromagneten bis in diesen Bereich, so ist eine Domänenstruktur energetisch nicht mehr begünstigt, und es liegt ein Eindomänenzustand vor. Der Fall einer exakt homogenen Magnetisierung (ohne äußeres Feld) ist nur in Rotationsellipsoiden möglich. In anderen Geometrien ist ohne Einfluss eines Feldes keine homogene Magnetisierung möglich. Je nach räumlicher Variation der Magnetisierung wird zwischen einer *Vortex Konfiguration* (Abb. 2.3<sup>2</sup>) und einem sogenannten *flower-state* unterschieden (Abb. 2.4<sup>2</sup>) ([18] S.260ff).

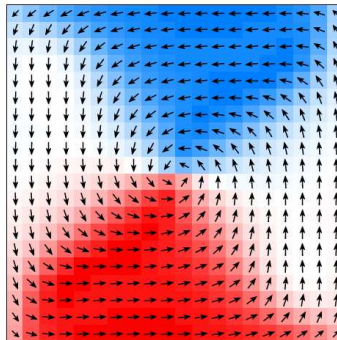


Abbildung 2.3: Simulierte *Vortex Konfiguration* einer 200x200 nm großen Fe-Scheibe.

### 2.5.2 Superparamagnetismus

Die zeitlich konstante Magnetisierungsrichtung eines Ferromagneten resultiert aus der Dominanz der Anisotropieenergie über die thermische Unordnung. Ist die thermische Energie  $k_B T$  größer als die Anisotropieenergie  $K V$  eines magnetischen Partikels, so kommt es ohne Einwirkung eines äußeren Feldes zu Richtungsänderungen der Magnetisierung. Misst man die Magnetisierung  $\langle M \rangle$  des Partikels über ein Zeitintervall  $t_0$ , welches groß gegenüber der mittleren Verweilzeit  $t_D$  der Magnetisierung in einem Magnetisierungszustand ist, so verschwindet  $\langle M \rangle$  bei Abwesenheit eines äußeren Feldes. Unter Einfluss eines Feldes  $H$

<sup>2</sup>„Finite Elemente“ Simulation mit der Software OOMMF, <http://math.nist.gov/oommf/>.

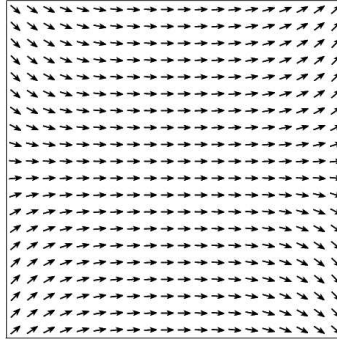


Abbildung 2.4: Simulierte *flower-state* einer 800x800 nm großen Fe-Scheibe.

ergibt sich ein paramagnetisches Verhalten ( $M = \chi H$ ,  $\chi > 0$ ). Als funktionellen Zusammenhang  $M(H)$  erhält man mit der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  (siehe Abschnitt 2.16) die Langevinfunktion (siehe Gl. 2.15):

$$\begin{aligned} M(H) &= M_s L(\xi) \\ L(\xi) &= \frac{1}{\tanh(\xi)} - \frac{1}{\xi} \\ \xi &= \frac{\mu_0 m H}{k_B T}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Zur Berechnung der kritischen Größe, unterhalb derer superparamagnetisches Verhalten auftritt, ist zuvor eine genauere Betrachtung der Beiträge der Anisotropieenergie notwendig.

Lässt sich die Kristallanisotropie mit der Angabe von einigen Materialkonstanten aus dem Volumen berechnen (siehe Gl.2.22), so ist die Formanisotropieenergie abhängig von der äußeren Form des Partikels. Diese spielt in magnetischen Nanostrukturen weichmagnetischer Materialien wie Co, Ni und Fe eine wichtige Rolle ([21] S. 854). Die Formanisotropie ergibt sich aus der Abhängigkeit der magnetostatischen Selbstenergie von der äußeren Form des magnetischen Volumens. Dieses wird im Folgenden detailliert untersucht.

## 2.6 Formanisotropieenergie

Die magnetostatische Selbstenergie lässt sich nach (2.21) schreiben als

$$\epsilon_{ent} = -\frac{1}{2}\mu_0 \vec{H}_{ent} \cdot \vec{M}. \quad (2.24)$$

Unter der Annahme homogener Magnetisierung kann  $\vec{H}_{ent}$  ([18] S.114) durch

$$\vec{H}_{ent} = -\mathbf{D} \cdot \vec{M} \quad (2.25)$$

ausgedrückt werden. Der Tensor  $\mathbf{D}$  ist nur von der geometrischen Form der betrachteten Probe abhängig. Im System der Hauptträgheitsachsen erhält man die drei Entmagnetisierungsfaktoren  $D_i$ . Es gilt die Beziehung:

$$\sum D_i = 1. \quad (2.26)$$

Hiermit kann die magnetostatische Selbstenergie durch

$$\begin{aligned}\epsilon_{ent} &= \frac{1}{2}\mu_0 \sum D_i M_i^2, \\ M_i &= \vec{M} \cdot \vec{e}_i\end{aligned}\tag{2.27}$$

ausgedrückt werden. Ist es für allgemeine Körper nur numerisch möglich, diese Energie zu berechnen, so kann für spezielle Geometrien die Formanisotropieenergie über die magnetostatische Selbstenergie berechnet werden. Hierzu ist jedoch die Kenntnis des Magnetisierungszustandes im Inneren des Magneten notwendig, welche mit Ausnahme der Rotationsellipsoide nicht homogen ist. Unter der Annahme einer homogenen Magnetisierung lassen sich aber für weitere Geometrien sinnvolle Näherungswerte berechnen.

Zur Berechnung der Formanisotropieenergie der Nanostäbe werden im Folgenden einige idealisierte Annahmen über deren Geometrie vorgenommen, um eine Berechnung der Formanisotropie-Energie zu ermöglichen. Es wird vereinfacht angenommen:

- Nanostäbe besitzen einen strikt linearen und rotationssymmetrischen Aufbau.
- die Magnetisierung im Inneren der Nanostäbe ist homogen.

Die Beschreibung der idealisierten Geometrie kann auf mehrere Arten realisiert werden. Als einfachste geometrische Figuren bieten sich Zylinder oder Rotationsellipsoide an — als einfachste zusammengesetzte Form kann eine Kette aus sphärischen Partikeln betrachtet werden. Alle drei Modelle bieten die geforderte Rotationssymmetrie und Linearität. Allerdings ergibt sich ein deutlicher Unterschied zwischen Ellipsoid und Kugelkette auf der einen Seite und der Zylinderform auf der anderen Seite. Während Erstere die Enden der Nanostäbe mit ihren abgerundeten Flächen gut beschreiben, weicht das stumpfe Ende eines Zylinders stark von der realen Form der Nanostäbe ab. Dieser Unterschied zwischen abgerundeten und stumpfen Enden bedingt eine deutliche Abweichung im rheologischen Verhalten ([22] S. 198). Desweiteren liegt im Inneren der Zylinder keine homogene Magnetisierung vor. Rotationsellipsoide und deren Spezialfall der Kugel besitzen homogene Magnetisierung. Im Falle der Kugelkette liegt keine strenge Homogenität der Magnetisierung vor, jedoch soll im Folgenden auch für den Fall der Kugelkette von einer homogenen Magnetisierung ausgegangen werden.

Die vorgenannten Idealisierungen der Rotationssymmetrie, der Homogenität der Magnetisierung sowie die Beschränkung auf die Geometrien des Rotationsellipsoids und der Kugelkette werden nun zur geschlossenen Beschreibung der Formanisotropieenergie der Nanostäbe verwendet.

### 2.6.1 Formanisotropieenergie rotationssymmetrischer Körper

Ist ein Körper rotationssymmetrisch (Abb. 2.5), so besitzt er nur noch zwei unterschiedliche Entmagnetisierungsfaktoren  $D_{\parallel}$ ,  $D_{\perp}$  und aus Gl. 2.26 folgt:

$$D_{\parallel} + 2D_{\perp} = 1.\tag{2.28}$$

Damit ist zur Beschreibung der Formanisotropieenergie eines rotationssymmetrischen Körpers nur noch ein freier Entmagnetisierungsfaktor notwendig. Als Koordinatensystem wählt man ein orthogonales System (siehe Abb. 2.5), dessen erste Achse durch die Symmetrieachse bestimmt ist. Die zweite Achse wird so gewählt, dass die Magnetisierung  $\vec{M}$  in der

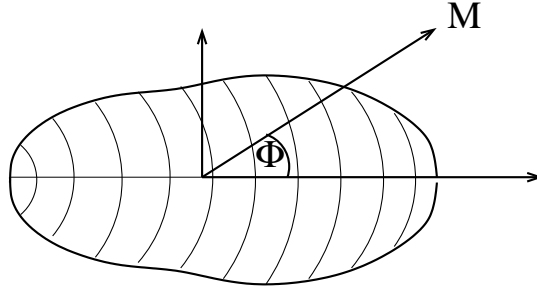


Abbildung 2.5: Rotationssymmetrischer Körper dessen Magnetisierung mit der Symmetrieachse einen Winkel  $\Phi$  einschließt.

von den beiden Achsen aufgespannten Ebene liegt. Für die Entmagnetisierungsenergie gilt nun nach Gleichung 2.27 mit  $\sin^2\Phi + \cos^2\Phi = 1$ :

$$\begin{aligned}\epsilon_{ent} &= \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 (D_{\parallel} \cos^2\Phi + D_{\perp} \sin^2\Phi), \\ \epsilon_{ent} &= \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 (D_{\parallel} \cos^2\Phi + D_{\perp}(1 - \cos^2\Phi)).\end{aligned}\quad (2.29)$$

Berücksichtigt man nur winkelabhängige Terme und ersetzt  $D_{\perp}$  mittels Gl. 2.28, so folgt:

$$\begin{aligned}\epsilon'_{ent} &= \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 (D_{\parallel} - D_{\perp}) \cos^2\Phi, \\ &= \frac{1}{4}\mu_0 M_s^2 (3D_{\parallel} - 1) \cos^2\Phi.\end{aligned}\quad (2.30)$$

Da  $\epsilon'_{ent}(\Phi = \pi/2) = 0$  kann  $\epsilon'_{ent}(\Phi = 0) - \epsilon'_{ent}(\Phi)$  analog zur Kristallanisotropieenergie (Gleichung 2.22) als Definition einer Formanisotropieenergie

$$\begin{aligned}\epsilon_{FA} &= \epsilon'_{ent}(\Phi = 0) - \epsilon'_{ent}(\Phi) \\ &= \frac{1}{4}\mu_0 M_s^2 (3D_{\parallel} - 1) \sin^2\Phi\end{aligned}\quad (2.31)$$

verwendet werden. Für die Formanisotropiekonstante  $K_{FA}$  erhält man mit den Gl. 2.22 und 2.31 folgenden Ausdruck:

$$K_{FA} = \frac{1}{4}\mu_0 M_s^2 (3D_{\parallel} - 1). \quad (2.32)$$

Die Berechnung der Formanisotropieenergie der Nanostäbe lässt sich unter der Annahme von Rotationssymmetrie und einer konstanter Magnetisierung im Inneren auf die Bestimmung des Entmagnetisierungsfaktors  $D_{\parallel}$  reduzieren. Dieser ist abhängig von der äußeren Form des betrachteten Partikels. Für die idealisierte Form der Nanostäbe als Rotationsellipsoide bzw. als Kugelkette existieren in der Literatur 2 Modelle, welche es erlauben, geschlossene Lösungen für deren Formanisotropie herzuleiten.

## 2.7 Bestimmung des Entmagnetisierungsfaktors $D_{\parallel}$

Im Modell von Stoner und Wohlfarth [23] wird das Ummagnetisierungsverhalten von Rotationsellipsoiden untersucht. Die Modellrechnungen ergaben im Vergleich mit Messdaten [24]

übergroße Koerzitivfelder und auf diesen Missstand bezugnehmend veröffentlichten Jacobs und Bean [25] ein Modell, welches formanisotrope Magnetpartikel als eine Kette aus sphärischen Partikeln mit Punktkontakt beschreibt. Die damit erzielte Ergebnisse zeigten eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit experimentellen Befunden als [23] (siehe [25] für eine Diskussion der Ergebnisse aus [23, 24]). Beide Modelle stellen geometrische Grenzfälle eines realen Nanostabes dar, und die aus den Ergebnissen dieser Arbeiten zu entnehmenden Entmagnetisierungsfaktoren  $D_{\parallel}$  ermöglichen die Berechnung der Formanisotropieenergie in Abhängigkeit vom Partikelaspekt.

### 2.7.1 Stoner-Wohlfarth Modell

Stoner und Wohlfarth berechneten das Ummagnetisierungsverhalten magnetischer Rotationsellipsoide [23]. Als Mechanismus der Ummagnetisierung wird lediglich eine homogene Rotation aller enthaltenen Spins betrachtet. Im Folgenden wird die Geometrie eines Prolaten mit einer großen Hauptachse betrachtet. Der Fall eines Oblaten mit einer kleinen Hauptachse wird in [23] analog berechnet, stellt jedoch zur Beschreibung der Nanostäbe kein relevantes System dar. Für einen Prolaten ( $a > b = c$ ) gilt Gl. 2.28 und es ergibt sich für diesen Fall mit Gl. 2.31 die Formanisotropieenergie relativ zur großen Hauptachse  $a$  zu:

$$\epsilon_{FA} = \frac{1}{4} \mu_0 (3D_{\parallel} - 1) M_s^2 \sin^2 \Phi. \quad (2.33)$$

Hierbei bezeichnen  $D_{\parallel}$  den Entmagnetisierungsfaktor der großen Hauptachse und  $\Phi$  den Winkel zwischen dem Moment  $M_s$  des Teilchens und dessen großer Hauptachse. Stoner und Wohlfarth ermittelten numerische Ergebnisse für die Abhängigkeit der Entmagnetisierungsfaktoren vom Aspekt. Nach [26] lässt sich der Entmagnetisierungsfaktor  $D_{\parallel}$  des Stoner-Wohlfarth-Modells abhängig vom Aspekt  $n$  ermitteln zu:

$$D_{\parallel} = \frac{1}{n^2 - 1} \left[ \frac{n}{2(n^2 - 1)^{1/2}} \cdot \ln \left( \frac{n + (n^2 - 1)^{1/2}}{n - (n^2 - 1)^{1/2}} \right) - 1 \right]. \quad (2.34)$$

Mit 2.32 kann nun die Formanisotropiekonstante  $K_{FA}^{SW}$  berechnet werden.

### 2.7.2 Jacobs-Bean Modell

Das Modell von Jacobs und Bean betrachtet den Ummagnetisierungsprozess einer Kette sphärischer Eindomänenteilchen mit punktförmigem Kontakt [25]. Es werden mehrere Ummagnetisierungsmechanismen betrachtet. Neben einer kohärenten Ummagnetisierung wie im Modell von Stoner-Wohlfarth werden auch mehrere *fanning* genannte Moden (inhomogene Magnetisierung während des Umklappprozesses) betrachtet. Im Falle der kohärenten Ummagnetisierung berechnen Jacobs und Bean eine Formanisotropieenergie relativ zur Symmetrieachse von

$$\epsilon_{FA}^{JB,coh} = \frac{\mu_0 M_s^2}{8} K_n \sin^2 \Phi \quad (2.35)$$

mit

$$K_n = \sum_{j=1}^n \frac{n-j}{n j^3} \quad (2.36)$$

( $n$ =Aspekt) woraus sich eine Formanisotropiekonstante  $K_{FA}^{JB,coh}$

$$K_{FA}^{JB,coh} = \frac{\mu_0 M_s^2}{8} K_n \quad (2.37)$$

ergibt. Der symmetrische fanning (sf) Modus bietet neben einer guten Übereinstimmung mit experimentellen Werten ebenfalls eine geschlossene Berechnung der Entmagnetisierungsfaktoren  $D_i$ .

Mit den Ergebnissen des Jacobs-Bean Modelles für symmetrisches fanning kann abhängig von der Kettenlänge  $n$  die Anisotropieenergiedichte  $\epsilon_{FA}^{JB}$  relativ zur Symmetrieachse berechnet werden:

$$\epsilon_{FA}^{JB,sf} = \frac{\mu_0 M_s^2}{24} (3M_n + L_n) \sin^2 \Phi; \quad (2.38)$$

mit

$$L_n = \sum_{j=1}^{\frac{1}{2}(n-1) < j \leq \frac{1}{2}(n+1)} \left[ \frac{n - (2j - 1)}{n(2j - 1)^3} \right] \quad (2.39)$$

und

$$M_n = \sum_{j=1}^{\frac{1}{2}(n-2) < j \leq \frac{3}{2}} \frac{n - 2j}{n(2j)^3}. \quad (2.40)$$

Aus 2.38 lässt sich die Formanisotropiekonstante  $K_{FA}^{JB,sf}$  berechnen zu

$$K_{FA}^{JB,sf} = \frac{\mu_0 M_s^2}{24} (3M_n + L_n). \quad (2.41)$$

Vergleicht man nun die so erhaltenen Formanisotropiekonstanten für Eisen mit dem Literaturwert [20] der Kristallanisotropie  $K_{KA} = 4.7 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$ , so ist festzustellen, dass im Fall von Eisen lediglich für nahezu exakt sphärische Teilchen der Einfluss der Kristallanisotropie überwiegt (Abb. 2.6). Die Formanisotropie begünstigt stets eine Magnetisierung in Richtung der großen Hauptachse der Partikel. Aufgrund der Beschaffenheit der Nanostäbe kann nicht allgemein von einer besonderen Orientierung der Kristallachsen ausgegangen werden. Jedoch ist unabhängig von deren Richtungsverteilung innerhalb des Nanostabs der Einfluss der Formanisotropie dominant, sodass insgesamt eine Magnetisierung in Richtung der großen Hauptachse bevorzugt wird. Ob es zu einer permanenten Magnetisierung des Partikels kommt, hängt nun vom Verhältnis der Anisotropie-Energie zur Höhe der thermischen Fluktuationen  $k_B T$  ab. Dieses ist entscheidend für das Vorliegen eines ferromagnetischen oder superparamagnetischen Verhaltens (siehe Abschnitt 2.5.2).

Superparamagnetismus d.h. der Verlust der remanenten Magnetisierung ferromagnetischer Partikel tritt auf, wenn die Formanisotropieenergie mit sinkender Größe unter das Niveau der „thermischen“ Energie  $k_B T$  fällt. Die dadurch bedingte, fortwährende spontane Ummagnetisierung führt zu dem in 2.5.2 beschriebenen superparamagnetischen Verhalten. Dabei relaxiert das Moment eines solchen superparamagnetischen Partikels innerhalb einer charakteristischen Zeit in Richtung eines angelegten Magnetfeldes. Vergleicht man die

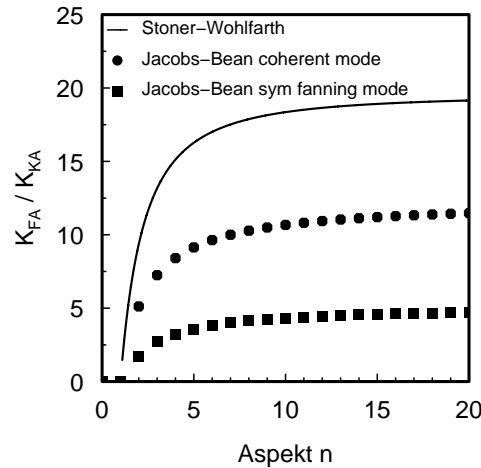


Abbildung 2.6: Aspektabhängige Formanisotropiekonstanten der Modelle von Stoner-Wohlfarth und Jacobs-Bean in Relation zur Kristallanisotropiekonstante von Eisen  $K_{KA} = 4.7 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$ .

Anisotropieenergie und die Größe der thermischen Fluktuationen  $k_B T$ , kann ohne Annahme eines speziellen Relaxationsmechanismus eine Abschätzung über das Vorliegen superparamagnetischen Verhaltens im Falle der Nanostäbe gemacht werden. Bedingung für Néelsche Relaxation ist, dass die Anisotropieenergie von ihrem Betrag in der Größenordnung oder kleiner als die Höhe der thermischen Fluktuationen  $k_B T$  ist. In Abb. 2.7 ist das Verhältnis der Anisotropieenergien eines Eisenpartikels mit Volumen  $V = \pi/6 (8 \text{ nm})^3$  zur thermischen Fluktuation  $k_B T$  bei  $T = 300 \text{ K}$  aufgetragen. Die aspektunabhängige kristalline Anisotropie  $K_{KA} V$  liegt bei  $3 k_B T$ . Die Formanisotropie-Energie-Beiträge übersteigen schon bei  $n = 2$  deutlich sowohl  $k_B T$  als auch die kristalline Anisotropie  $K_{KA} V$ . Im Folgenden wird nun der Einfluss der Formanisotropie auf das Relaxationsverhalten nanoskaliger Magnetpartikel näher untersucht. Dabei wird ersichtlich, wie entscheidend die Formanisotropie der Partikel deren Relaxationsverhalten prägt.

## 2.8 Magnetische Relaxation

Befindet sich ein Superparamagnet (Moment  $m$ ) im feldfreien Raum, so führt die stetig erfolgende, thermisch induzierte Ummagnetisierung zu einem verschwindenden Gesamtmoment des Superparamagneten (siehe Abschnitt 2.5.2). Legt man nun ein schwaches äußeres Magnetfeld  $B$  ( $mB \ll k_B T$ ) an, so ist eine parallele Ausrichtung von Superparamagnet und Feld energetisch begünstigt. Auch weiterhin sorgt die thermische Unordnung für die ständige Ummagnetisierung des Superparamagneten. Jedoch bildet der Superparamagnet im zeitlichen Mittel ein von Null verschiedenes magnetisches Moment in Richtung des äußeren Feldes aus. Dies geschieht nicht instantan mit Anlegen des Feldes, sondern es braucht eine charakteristische Zeit, bis sich das magnetische Moment in Feldrichtung ausgebildet hat. Dieser Prozess der zur äußeren Ursache verzögerten Ausbildung des magnetischen Feldes wird nach dessen erster Beschreibung durch Néel Néelsche Relaxation genannt [27]. Ein Maß für diese Relaxationszeit ist die mittlere Zeitdauer  $\tau_N$  zwischen den thermisch induzierten Ummagnetisierungsvorgängen. Sie kann als Parameter für den Übergang von Ferromagnetismus



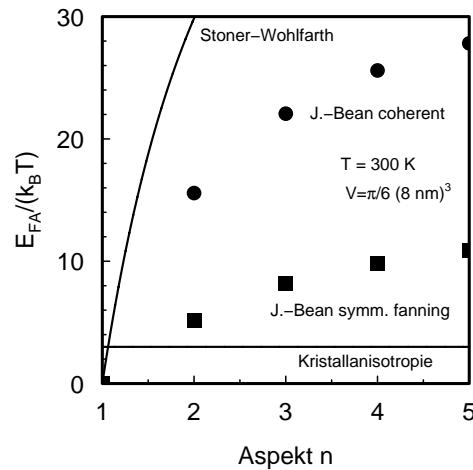


Abbildung 2.7: Verhältnis der Anisotropieenergien eines Eisenpartikels mit Volumen  $V = \pi/6 (8 \text{ nm})^3$  zur thermischen Fluktuation  $k_B T$  bei  $T = 300 \text{ K}$ .

zu Superparamagnetismus benutzt werden. Mittelt man das Moment des Partikels im Nullfeld durch fortwährende Messung über eine Zeit  $\tau \gg \tau_N$  ergibt sich superparamagnetisches Verhalten. Unterschreitet jedoch die Messzeit  $\tau$  deutlich  $\tau_N$  so zeigt der Partikel ferromagnetisches Verhalten. Die Berechnung dieser charakteristischen Relaxationszeit erlaubt also eine Aussage über den Übergang von ferro- zu superparamagnetischem Verhalten.

Auch für ferromagnetische Partikel existiert eine Möglichkeit der Relaxation in Richtung eines schwachen Feldes. Das Teilchen kann sich durch mechanische Rotation des Partikels in Richtung des Feldes ausrichten. Dieser Prozess spielt insbesondere in Suspensionen mikroskopischer, magnetischer Partikel eine Rolle und wird nach [28] als Brownsche Relaxation bezeichnet.

In Ferrofluiden ist eine Konkurrenz beider Mechanismen möglich, wenn superparamagnetische Partikel drehbar in einem Fluid dispergiert sind. Gelingt es diese Mechanismen getrennt nachzuweisen, ermöglicht dies, aufgrund unterschiedlicher Abhängigkeiten der Relaxationszeiten vom Aspekt und der Größe der Partikel eine Aussage über die Partikelform.

Zur Bestimmung der Relaxationszeiten ist neben der direkten Messung der zeitlichen Relaxation in Richtung eines statischen Magnetfeldes auch eine dynamische Bestimmung mittels magnetischer Wechselfelder möglich. Die Auswertung frequenzabhängiger Suszeptibilitäten erlaubt die Bestimmung der Relaxationszeiten  $< 0.1 \text{ s}$ . Da die erwarteten Relaxationszeiten der Nanostäbe deutlich unter  $1 \text{ s}$  zu erwarten sind, wird in der folgenden Beschreibung der beiden Relaxationsmechanismen in dem für die dynamische Messung maßgeblichen Frequenzbild gearbeitet.

## 2.9 Néelsche Relaxation

Die Néelsche Relaxation nimmt Bezug auf die zeitliche Änderung der Magnetisierungsrichtung innerhalb des Partikels [27]. Entscheidend für die Relaxationszeit der Néelsche Relaxation sind neben dem Volumen die magnetischen Eigenschaften der Partikel. Der Quotient aus Anisotropieenergie  $E_A$  und thermischer Anregungsenergie bestimmt das zeitliche Verhalten der Magnetisierungsrichtung. Zur quantitativen Beschreibung betrachtet man ein Ensem-

ble identischer superparamagnetischer Partikel. Wird durch ein äußeres Feld eine konstante makroskopische Magnetisierung  $M$  des Ensembles erzeugt und das Feld danach instantan abgeschaltet, so fällt die Magnetisierung nach einer charakteristischen Zeit  $\tau_N$  auf den Wert  $M/e$  ab ( $e = 2.71\dots$  bezeichnet die Eulersche Zahl).

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.42)$$

Die Konstante  $\tau_0$  liegt im Bereich von  $10^{-9}$  s ([29] S. 61) bis  $10^{-10}$  s ([18] S. 94). Zur Bestimmung der Néelschen Relaxationszeit  $\tau_N$  ist es möglich, direkt die Magnetisierung in Abhängigkeit der Zeit zu messen. Dieses Verfahren eignet sich für große Relaxationszeiten  $> 1$  s. Geringere Relaxationszeiten bestimmt man durch Messung der komplexen Suszeptibilität in magnetischen Wechselfeldern (siehe Abschnitt 2.1.4). Man erhält bei der Néelschen Relaxationsfrequenz von

$$\begin{aligned} f_N &= \frac{1}{2\pi} \omega, \\ &= \frac{1}{2\pi} \tau_N^{-1}, \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$f_N = f_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right). \quad (2.44)$$

ein Maximum im Imaginärteil der komplexen Suszeptibilität [30]. Die magnetische Anisotropie-Energie eines Partikels  $E_A$  kann für Nanostäbe mit der Formanisotropie-Energie  $E_{FA}$  gleichgesetzt werden (siehe Diskussion in Abschnitt 2.7.2):

$$E_A = E_{FA} = K_{FA} V_{mag}. \quad (2.45)$$

Hierbei bezeichnen  $K_{FA}$ ,  $V_{mag}$  die Form-Anisotropie-Konstante und das Volumen des magnetischen Partikels. Setzt man die in Abschnitt 2.7 hergeleiteten Modell-Ausdrücke der Formanisotropieenergie in Gleichung (2.42) ein, erhält man eine von Aspekt und Volumen der Partikel abhängige Relaxationsfrequenz. In Abbildung 2.8 sind ausgewählte Relaxationsfrequenzen eines Eisen-Partikels mit  $V_{mag} = \pi/6 (8 \text{ nm})^3$  in Abhängigkeit vom Aspekt und von der Temperatur dargestellt. Neben der kristallinen Anisotropie, welche bei Aspekt  $n = 1$  alleinig vorliegt, wurden Werte der Anisotropieenergie nach dem Stoner-Wohlfarth Modell ( $n = 1.2$ ,  $n = 1.5$ ) und dem Jacobs-Bean-Modell (symmetric fanning und coherent mode) für Dimere  $n = 2$  eingesetzt. Farblich markiert ist der durch dynamische Messungen der Relaxationsfrequenzen zugängliche Parameterraum. Deutlich zu erkennen ist, dass die Néelsche Relaxation mit steigendem Aspekt stark unterdrückt wird und dass schon ab einem Aspekt von  $n > 2$  in dem in Ferrofluiden zugänglichen Temperaturbereich ( $T < 320$  K) keine Néelsche Relaxation der Partikel mehr erfolgt. Ursache ist die schon zuvor gezeigte Dominanz der Formanisotropieenergie über die thermischen Fluktuationen  $k_B T$ . Diese Partikel verhalten sich wie ferromagnetische Stabmagnete, deren Magnetisierung fest in Stabrichtung gefixt ist. Diese können im Fluid nach dem brownischen Mechanismus relaxieren. Das diese Relaxation auch mit dem beobachtbaren Frequenzfenster möglich ist, zeigt der nächste Abschnitt.

## 2.10 Brownsche Relaxation

Die Zeit, welche ein Brownsches Teilchen mit Moment  $m$  im Mittel benötigt, um sich durch Rotation in Richtung eines äußeren Magnetfeldes  $B$  zu orientieren ( $mB \ll_B T$ ), ergibt sich

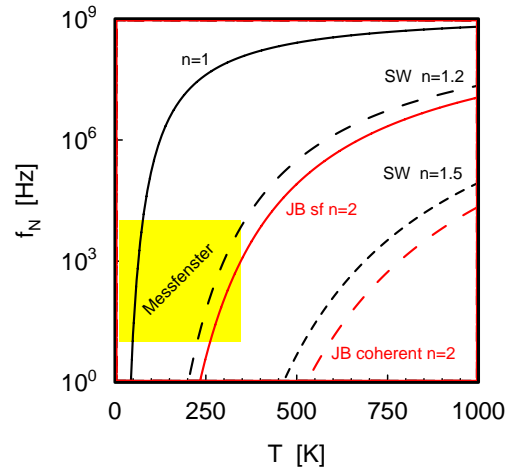


Abbildung 2.8: Aspekt- und Temperaturabhängigkeit der Néelschen Relaxationsfrequenz eines Eisen-Partikels mit  $V_{mag} = \pi/6 (8 \text{ nm})^3$ : Sphärischer Partikel ( $n = 1$ ), Rotationsellipsoid nach Stoner-Wohlfarth-Modell ( $n = 1.2, n = 1.5$ ), Dimere ( $n = 2$ ) nach dem Modell von Jacobs-Bean (symmetric fanning und coherent mode). Farblich markiert ist der durch die dynamischen Messungen der Relaxationsfrequenzen zugängliche Parameterraum.

nach [28] zu

$$\tau_B = \frac{1}{2D} \quad (2.46)$$

( $D$ : Rotationsdiffusionskoeffizient). Analog zur Néelschen Relaxation erhält man ein Maximum des Imaginärteils der ac-Suszeptibilität bei der Frequenz:

$$f_B = \frac{1}{2\pi} \tau_B^{-1}. \quad (2.47)$$

Die so ermittelte Relaxationsfrequenz  $f_B$  erlaubt die Bestimmung des Rotationsdiffusionskoeffizienten  $D$ . Dieser enthält wichtige Aussagen über Form und Größe der magnetischen Partikel. Im Folgenden soll der Zusammenhang zwischen dem Rotationsdiffusionskoeffizienten  $D$  und der Partikelgeometrie vertiefend betrachtet werden.

### 2.10.1 Rotationsdiffusionskoeffizient formanisotroper Partikel

Der Rotationsdiffusionskoeffizient  $D$  lässt sich mit Hilfe der Einstein Relation schreiben als

$$D = b k_B T. \quad (2.48)$$

$b = \xi^{-1}$  bezeichnet den Mobilitätskoeffizienten welcher sich als das Inverse des Rotationsreibungskoeffizienten  $\xi$  ergibt. Dieser lässt sich für sphärische Partikel mit dem hydrodynamischen Teilchenvolumen  $V$  und der Viskosität der umgebenden Flüssigkeit  $\eta$  nach Stokes angeben zu  $\xi = 6\eta V$ . Für den Rotationsdiffusionskoeffizienten sphärischer Partikel folgt hiermit:

$$D_s = \frac{k_B T}{6\eta V}. \quad (2.49)$$

Ein Ausdruck für allgemeine Geometrien ist in der Literatur nicht bekannt. Geschlossene Berechnungen existieren wie im Falle der Formanisotropie-Energie für Rotationsellipsoide. Als Näherung für die Nanostäbe, bestehend aus  $n$  sphärischen Partikeln mit Volumen  $V_0$  wird nun der entsprechende Ausdruck für Rotationsellipsoide mit einer großen Hauptachse (Prolate) mit Aspekt  $n$  und Volumen  $nV_0$  verwendet. Nach [13] lässt sich der Rotationsdiffusionskoeffizient sphärischer Partikel mittels eines Korrekturfaktors  $\delta_n$  auf einen Ausdruck für Rotationsellipsoide erweitern. Man erhält für den Rotationsdiffusionskoeffizient  $D_n$  eines Rotationsellipsoiden mit dem Aspektverhältnis  $n$  folgenden Ausdruck relativ zu  $D_s$  einer Kugel gleichen Volumens:

$$D_n = \frac{D_s}{\delta_n}. \quad (2.50)$$

Berücksichtigt man nun, dass mit steigendem Aspekt  $n$  der Nanostäbe das Volumen linear mit der Zahl der Kugeln anwächst  $V = V_0 n$ , so ergibt sich für  $D_n$

$$D_n = \frac{D_s^0}{n \delta_n}, \quad (2.51)$$

wenn mit  $D_s^0$  der Rotationsdiffusionskoeffizient der Kugel mit Volumen  $V_0$  bezeichnet wird. Der Korrekturfaktor  $\delta_n$  wird in [22] (S.20ff) für Rotationsellipsoide mit Aspekt  $n = a/b$  (Hauptachsen  $a, b$  mit  $a \geq b$ ) berechnet (siehe auch [13] S. 5417). In [31] (Faktor  $e_r$  in Appendix B: unter Beachtung des Erratums [32]) ist eine zum Ergebnis in [22] äquivalente mathematische Form von  $\delta_n$  angegeben mit:

$$\delta_n = \frac{2}{3} (1 - n^{-4}) \left[ \frac{2n^2 - 1}{2n\sqrt{n^2 - 1}} \ln \left( \frac{n + \sqrt{n^2 - 1}}{n - \sqrt{n^2 - 1}} \right) - 1 \right]^{-1}. \quad (2.52)$$

Plottet man  $\delta_n$  gegen  $n$ , so ergibt sich folgendes Bild (Abb. 2.9). Für die Brownsche Relaxa-

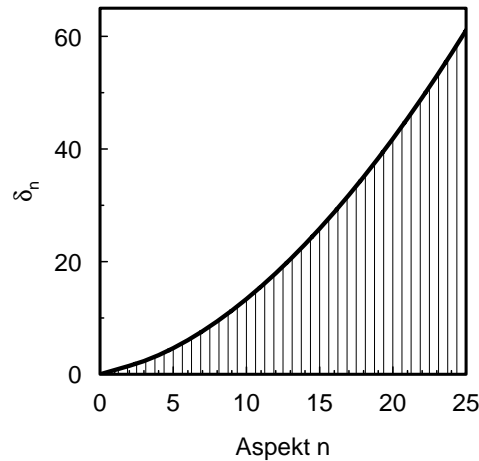


Abbildung 2.9: Korrekturfaktor  $\delta_n$

tionsfrequenz formanisotroper Nanostäbe ergibt sich folgende Abhängigkeit vom Aspekt  $n$

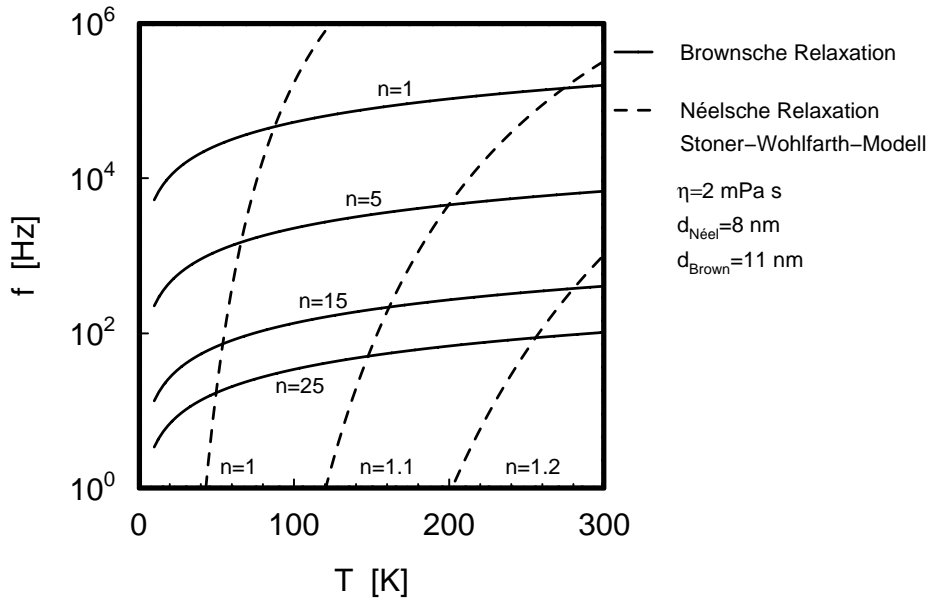


Abbildung 2.10: Lage der aspektabhängigen Néelschen und Brownschen Relaxationsfrequenzen von Nanostäben mit einem Durchmesser der magnetischen Phase von 8 nm und einem hydrodynamischen Durchmesser von 11 nm für verschiedene Aspektverhältnisse  $n$ .

der Partikel

$$\begin{aligned}
 f_B &= \frac{2 D_n}{2\pi} \\
 &= \frac{k_B T}{6\pi \eta V_n \delta_n}.
 \end{aligned}
 \tag{2.53}$$

Vergleicht man nun Werte der Brownschen und der Néelschen Relaxation, so ist zu beachten, dass im Falle der Néelschen Relaxation das Volumen der magnetischen Phase und im Falle der Brownschen Relaxation das hydrodynamische Volumen zur Berechnung herangezogen werden muss. Die in Abschnitt 2.9 gezeigten Beispielgraphen der Néelschen Relaxation wurden für Eisen-Partikel mit einem Durchmesser von 8 nm berechnet. Für die Brownschen Relaxation wird im Folgenden von einem Durchmesser von 11 nm ausgegangen. Dieser Wert ergibt sich aus der Annahme, dass die magnetischen Partikel von einer 1.5 nm dicken unmagnetischen Surfactant-Schicht umhüllt sind. Dieser Wert entspricht in etwa der Zunahme des Durchmessers, durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Umhüllung der Nanostäbe mit einer Monolage aus Ölsäuremolekülen. Die Lage der Brownschen (nach Gl. 2.53) und der Néelschen (nach Gl. 2.42) Relaxationsfrequenzen dieser Partikel als Funktion des Aspektes und der Temperatur ist in Abbildung 2.10 zu sehen. Hierbei wurde eine konstante Viskosität von  $\eta = 2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  verwendet. Während für sphärische Teilchen  $n = 1$  oberhalb  $T \sim 80 \text{ K}$  die Néelsche Relaxation dominiert, ist deutlich zu erkennen, dass schon bei einer geringen Abweichung von der sphärischen Form die Néelschen Relaxation unterdrückt und die Brownsche Relaxation dominierend wird. Für Nanostäbe mit Aspektverhältnissen  $n \geq 2$  ist somit lediglich eine Brownsche Relaxation der magnetisch harten Partikel zu erwarten.

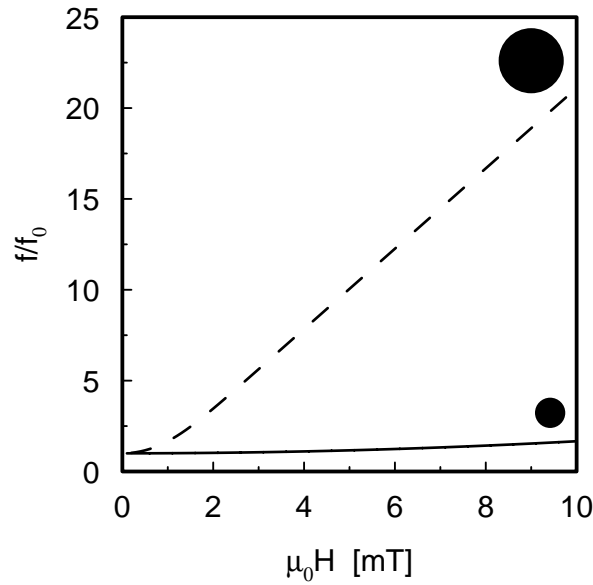


Abbildung 2.11: Relative Verschiebung der Resonanzfrequenz zweier sphärischer Fe-Partikels mit Durchmessern von 10 nm und 21.5 nm ( $\hat{=}$  zehnfachem Volumen) unter dem Einfluss eines dc-Biasfeldes.

### 2.10.2 Brownsche Relaxation in Anwesenheit eines konstanten Magnetfeldes

Vergleicht man nun experimentell gewonnene Relaxationsfrequenzen mit den in Abschnitt (2.10) erhaltenen theoretischen Ergebnissen, kann bei bekannter Partikelgröße  $V_0$  der Aspekt der magnetischen Partikel bestimmt werden. Schreibt man das Volumen der linearen Agglomerate  $n V_0$ , so ist die Relaxationsfrequenz über den Faktor  $n \delta_n$  nur noch vom Aspekt  $n$  abhängig, der somit bestimmt werden kann. Eine separate Bestimmung von Aspekt  $n$  und Volumen  $V_0$  wird möglich, wenn man zusätzlich zum angelegten ac-Feld ein konstantes dc-Feld überlagert.

Bestimmt man die Relaxationsfrequenz eines magnetischen Partikels in Abhängigkeit eines konstanten überlagerten Bias-Feldes, so steigt die Relaxationsfrequenz mit steigendem Bias-Feld kontinuierlich an [33, 34]. Für die auf die Frequenz im Nullfeld normierte Frequenz ergibt sich folgender Zusammenhang vom angelegten Bias-Feld [33]:

$$\frac{f(H)}{f_0} = \frac{L(\xi)}{\xi - 2L(\xi) - \xi L^2(\xi)} \quad (2.54)$$

$$L(\xi) = \frac{1}{\tanh(\xi)} - \frac{1}{\xi} \quad (2.55)$$

$$\xi = \frac{\mu_0 M_s V H}{k_B T}.$$

Hierin bezeichnet  $V$  das magnetische Volumen des Partikels und  $H$  das Biasfeld. Wichtig ist, dass der Quotient  $f(H) f_0^{-1}$  unabhängig vom Aspekt der Partikel ist. In Abb. 2.11 ist die relative Verschiebung der Resonanzfrequenz eines sphärischen Fe-Partikels mit Durchmesser 10 nm und eines Partikels mit zehnfachem Volumen in Abhängigkeit des dc-Biasfeldes gezeigt. Diese aspektunabhängige Verschiebung der Relaxationsfrequenz ermöglicht die Bestimmung des Partikelvolumens  $V$ . Dessen Kenntnis erlaubt nun die eindeutige Bestimmung des Aspekts  $n$  des magnetischen Partikels aus den Daten der Wechselfeld-Suszeptibilität bei  $H = 0$ .

Für große Feldstärken ( $\xi \gg 1$ ) lässt sich Gleichung 2.54 vereinfachen zu:

$$f(H) = f_0 (\xi - 1). \quad (2.56)$$

Aus der Steigung der Geraden lässt sich  $\xi$  und damit das Volumen der Nanostäbe mittels des gemessenen Wertes für  $f_0$  berechnen. Unter Verwendung dieses Volumens kann nun aus Gleichung 2.53 der Aspekt  $n$  der Nanostäbe berechnet werden:

$$f_0 = \frac{k_B T}{6\pi \eta V \delta_n}.$$

## 2.11 Modellhafte Beschreibung des Frequenzspektrums der Relaxationen

### 2.11.1 Debye-Modell

Misst man für ein einzelnes Partikel die frequenzabhängige Suszeptibilität  $\chi(\omega)$  in einem angelegten Wechselfeld  $H(t)$ , so erhält man das aus der Debye-Theorie [35] bekannte Ergebnis:

$$\frac{\chi(\omega) - \chi_\infty}{\chi(0) - \chi_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau}. \quad (2.57)$$

Mit  $\chi_\infty = 0$  erhält man für Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität folgende Ausdrücke:

$$\chi'(\omega) = \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2.58)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\chi_0 \omega \tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (2.59)$$

Dieses Ergebnis beschreibt auch das Verhalten eines Ensembles identischer Teilchen ohne Wechselwirkung. In einer makroskopischen Probe liegt jedoch allgemein eine Verteilung der Teilchengröße vor, welche von der klassischen Debye-Theorie nicht berücksichtigt wird. Zu deren Berücksichtigung gibt es mehrere Alternativen. Man beschreibt die Größenverteilungsfunktion durch eine endliche Zahl von Größenklassen oder man setzt eine bestimmte Form der Verteilungsfunktion voraus und bestimmt dann deren Konstanten wie z.B. Schwerpunkt, Halbwertsbreite und Asymmetrie der Verteilung. Verwendung findet zumeist eine lognormale oder gaussförmige Verteilung der Partikelgrößen. Die quantitative Auswertung dieser Modelle ist jedoch rechnerisch aufwendig und oft instabil. Eine phänomenologisch begründete Einbeziehung der Größenverteilung stellt das Modell von Cole-Cole dar.

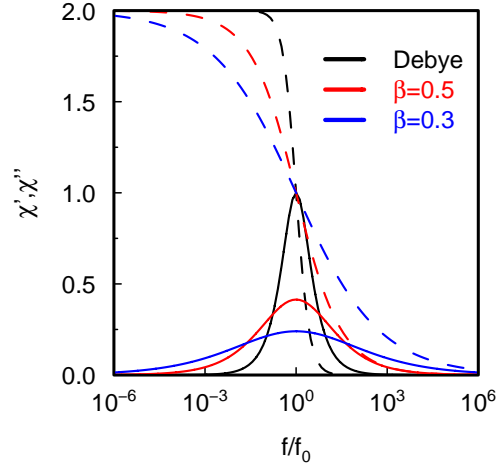


Abbildung 2.12: Real und Imaginärteil der frequenzabhängigen Suszeptibilität nach dem Cole-Cole Modell für verschiedene Werte von  $\beta$ .  $\beta = 1$  entspricht dem Debye-Modells.

### 2.11.2 Cole-Cole-Modell

Basis dieses Modells [36] ist eine empirische Modifikation der Debye Gleichung (2.57)

$$\frac{\chi(\omega) - \chi_\infty}{\chi_0 - \chi_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_{CC})^\beta} \quad (2.60)$$

Der Exponent  $\beta$  gibt die Breite der Verteilung der Relaxationszeiten an. Null entspricht einer unendlich breiten Verteilung, und  $\beta = 1$  ergibt das Debye-Verhalten für eine  $\delta$ -förmige Verteilung. Das zugehörige Frequenzspektrum der Suszeptibilität ist in Abb. 2.12 zu sehen. Vorteil dieses Modells ist neben einer guten Beschreibung experimenteller Daten, dass einfache geschlossene Ausdrücke für die frequenzabhängige Suszeptibilität  $\chi$ , die Größenverteilungsfunktion  $G_{CC}(\tau_{CC})$  sowie für die Mittelwerte der Relaxationszeit  $\langle\tau_{CC}\rangle$  und der dazugehörigen Relaxationsfrequenz  $\langle\omega_{CC}\rangle$  existieren. Es ergeben sich folgende Zusammenhänge [37]:

$$\chi'(\omega) = \chi_\infty + \frac{\chi_0 - \chi_\infty}{2} \left( 1 - \frac{\sinh(\beta \ln(\omega\tau_{CC}))}{\cosh(\beta \ln(\omega\tau_{CC})) + \cos\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)} \right) \quad (2.61)$$

$$\chi''(\omega) = \chi_\infty + \frac{\chi_0 - \chi_\infty}{2} \left( \frac{\sin\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)}{\cosh(\beta \ln(\omega\tau_{CC})) + \cos\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)} \right) \quad (2.62)$$

$$G_{CC}\left(\frac{\tau}{\tau_{CC}}\right) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin(\pi\beta)}{\cosh\left(\beta \ln\left(\frac{\tau}{\tau_{CC}}\right)\right) + \cos(\pi\beta)} \quad (2.63)$$

$$\langle\tau_{CC}\rangle = \tau_{CC}$$

$$\langle\omega_{CC}\rangle = \frac{1}{\tau_{CC}} \tan\left(\frac{1}{\beta} \frac{\pi}{2}\right).$$



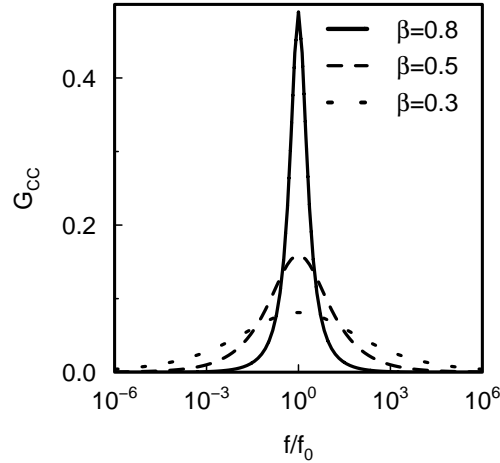


Abbildung 2.13: Relaxationsfrequenzverteilungsfunktion des Cole-Cole Modells für 3 verschiedene Werte des Parameters  $\beta$ .

## 2.12 Der Magnetoviskose Effekt

Die Wechselwirkung von Viskosität und Magnetisierung eines Ferrofluids stellt, wie in der Einleitung erwähnt, eine der prominentesten Eigenschaften eines Ferrofluides dar. Die erste Beschreibung des Magnetoviskosen Effektes stammt von Shliomis [10]. Neben der durch das Feld und die viskose Reibung hervorgerufenen Drehmomente führte vor allem der Einbezug thermischer Fluktuationen zu einer korrekten Beschreibung des magnetoviskosen Effektes. Unter der Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen der Brownschen Relaxationszeit und der Relaxationszeit der Magnetisierung konnte Shliomis über eine phänomenologische Betrachtung eine feldabhängige Viskosität berechnen. Nach [11] kann aus der Fokker-Planck-Gleichung die makroskopische Bewegungsgleichung der magnetischen Momente in der Suspension berechnet werden. Deren Lösung führt auf ein zu [10] äquivalentes Ergebnis. Der in [10] hergeleitete Ausdruck für den feldabhängigen Anteil der Viskosität (Rotationsviskosität genannt)

$$\Delta\eta = \frac{3}{2}\phi\eta\frac{\xi - \tanh(\xi)}{\xi + \tanh(\xi)} \quad (2.64)$$

mit

$$\xi = \frac{m\mu_0 H}{k_B T}$$

lässt sich nach [11] schreiben als:

$$\Delta\eta = \frac{1}{4}\phi M_0 \mu_0 H \tau_{\perp}. \quad (2.65)$$

Hierbei bezeichnen  $\phi$  die Volumenkonzentration,  $\tau_{\perp}$  die transversale Relaxationszeit

$$\tau_{\perp} = \frac{2}{2 + \xi L(\xi)} \tau_B \quad (2.66)$$

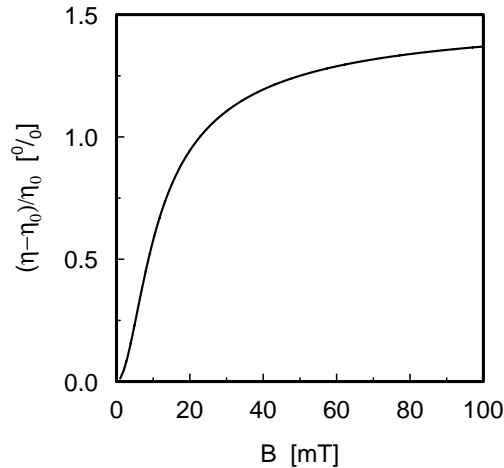


Abbildung 2.14: Magnetoviskoser Effekt eines Ferrofluides mit einem einprozentigen Volumenanteil an Eisen-Nanosphären mit 10 nm Durchmesser; berechnet nach Gl. 2.64 [10].

mit

$$L(\xi) = \operatorname{coth}(\xi) - \frac{1}{\xi},$$

$$\xi = \frac{m \mu_0 H}{k_B T}$$

und  $M_0$  die Magnetisierung des Fluids, welche in [10, 11] mit der Gleichgewichtsmagnetisierung des ruhenden Fluides

$$M_0 = M_s L(\xi) \quad (2.67)$$

gleichgesetzt wird. Für formanisotrope Partikel muss nach [11] der korrigierte Ausdruck der Brownschen Relaxationszeit  $\tau_B$  eingesetzt werden (siehe Gl. 2.46 und 2.50). Die Magnetisierung  $M_0$  kann für geringe Scherraten weiterhin durch  $M_s L(\xi)$  ausgedrückt werden. Der feldabhängige Teil der Viskosität unter Einbezug von Formanisotropie lässt sich somit schreiben als:

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = \delta_n \frac{3}{2} \frac{\phi M_s V \mu_0 H L(\xi)}{k_B T (2 + \xi L(\xi))}. \quad (2.68)$$

Dieser Verlauf entspricht dem sphärischer Partikel, lediglich die Größe des Effektes wird mit dem aspektabhängigen Korrekturfaktor  $\delta_n$  der Rotationsdiffusionskonstanten skaliert. In Abb. 2.14 ist der feldabhängige Anteil der Viskosität nach Gl. 2.64 für ein Fluid aus sphärischen Eisen-Nanopartikeln mit Durchmesser 10 nm und einer Volumenkonzentration von 1% aufgetragen.

Die aufgrund der anisotropen Form stark erhöhte mechanische Wechselwirkung der Partikelorientierung mit dem umgebenden Fluid wurde in der bisherigen Herleitung lediglich in Form der geänderten Relaxationszeit  $\tau_B$  berücksichtigt. Für steigende Scherraten ist zu erwarten, dass in der Berechnung der Magnetisierung  $M_0$  des Fluides neben Feld und thermischer Fluktuation auch das durch das Geschwindigkeitsfeld des Fluids übertragene Drehmoment berücksichtigt werden muss. Das führt zu einer veränderten Orientierung der Partikel.

Aufgrund der festen Kopplung von Partikelachse und magnetischem Moment ist damit auch eine veränderte Magnetisierung  $M_0$  verbunden. Eine mögliche Herangehensweise an diese Problematik ist im Anhang B.1 zu finden.



## Kapitel 3

# Synthese der Nanostäbe

### 3.1 Einleitung

Die Synthese von Ferrofluiden aus formanisotropen Nanostäben stellt besondere Anforderungen an die magnetische Komponente dieser Ferrofluide. Nach Ermittlung dieser Anforderungen kann mit der Suche nach einem geeigneten Syntheseverfahren begonnen werden. Die magnetische Phase muss folgende Bedingungen erfüllen:

- Die Größe der Partikel muss es ermöglichen, mit ihnen eine stabile Dispersion aus Brownschen Teilchen herzustellen, welche gegen Sedimentation und magnetische Separation unempfindlich ist.
- Die Partikel müssen eine deutliche Stabform aufweisen **und** das magnetische Moment muss fest mit der Partikelform verhaftet sein.
- Zur definierten Kopplung der magnetischen und der mechanischen Orientierung bietet sich die Ausnützung der Form-Anisotropie-Energie an. Aufgrund deren quadratischer Abhängigkeit von der Sättigungsmagnetisierung ist ein Material mit hoher Sättigungsmagnetisierung und geringer Kristallanisotropie zu wählen, um eine Dominanz der Form-Anisotropie zu sichern.
- Die stabförmigen Partikel müssen mechanisch stabil sein, um auch unter Einfluss von Magnetfeldern und Scherströmungen ihre Form zu wahren.
- Daneben müssen die Partikel auch eine stabile chemische Zusammensetzung aufweisen, um konstante magnetische Eigenschaften zu gewährleisten.

Hinsichtlich des magnetischen Materials fiel die Wahl auf elementares Eisen. Neben den geforderten magnetischen Eigenschaften (Sättigungsmagnetisierung  $M_s = 1.75 \cdot 10^6$  A/m, Kristallanisotropiekonstante  $K_1 = 4.7 \cdot 10^4$  J/m<sup>3</sup>) lässt es sich durch eine umgebende Oxidschicht ausreichend passivieren. Abschätzungen hinsichtlich der erforderlichen Partikelgröße ergeben Durchmesser im Bereich  $\ll 100$  nm. In der Literatur sind zahlreiche Verfahren zur Darstellung nanokristalliner Eisen-Partikel erwähnt [38, 39, 40, 41], darunter auch die Herstellung kettenförmiger Partikelagglomerate [42, 43]. Die durch die magnetischen Eigenschaften, die Stabilitätskriterien, sowie die geforderten mechanischen Eigenschaften gestellten Randbedingungen an die zu synthetisierenden Partikel werden im Folgenden genauer untersucht.

## 3.2 Partikelgröße

Aus den geforderten Eigenschaften der Nanopartikel resultieren obere und untere Schranken hinsichtlich des gewünschten Partikelvolumens. Partikelgrößen werden im Folgenden nicht durch Angabe des Volumens, sondern durch Angabe des Durchmessers einer volumengleichen Kugel ausgedrückt. Die geeignete Partikelgröße der zu synthetisierenden Nanopartikel wird durch folgende Kriterien bestimmt:

**Ein stabiles Ferrofluid** erfordert, dass die Partikel keiner Sedimentation im Schwerfeld und in magnetischen Gradientenfeldern unterliegen, sowie vor Agglomeration geschützt werden. Ursachen der Agglomeration sind die Dipol-Dipol- sowie die Van-der-Waals-Wechselwirkung. Der Schutz vor Agglomeration ist für genügend kleine Partikel durch eine sterische Stabilisierung möglich. Hierzu werden die Partikel mittels einer organischen Schutzschicht vor allzugroßer Annäherung geschützt. Damit ist eine effektive Stabilisierung der Suspension möglich. Bezüglich Sedimentation ist nach [29] die Sedimentation in magnetischen Gradientenfeldern entscheidend, während der Einfluss des Schwerfeldes zu vernachlässigen ist. Für sphärische Eisenpartikel ergibt eine einfache Abschätzung der Stabilitätskriterien (siehe [29] S. 34ff) durch energetischen Vergleich zweier Fluidbereiche mit einem Feldunterschied von 5 mT eine obere Schranke des Durchmessers sphärischer Partikel von circa 10 nm.

**Superparamagnetischer Limes:** Die Nanopartikel müssen eine feste Kopplung des magnetischen Momentes an die äußere Form des Teilchens besitzen (ferromagnetisches Verhalten). In Dispersion ist hierzu erforderlich, dass die Brownsche Relaxation durch mechanische Drehung des Partikels im Fluid schneller verläuft, als der Konkurrenzmechanismus der Néelschen Relaxation, der über eine Ummagnetisierung des Partikels eine parallele Stellung von Moment und Feldrichtung ermöglicht. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Néelschen Relaxationsfrequenz vom Quotienten aus Temperatur und Volumen ergibt sich im Vergleich zu der linear abhängigen Brownschen Relaxation, dass Erstere bei kleinen Partikeldurchmessern bzw. höheren Temperaturen der dominante Mechanismus ist (siehe Abb. 3.1). Die Partikel müssen also eine minimale Größe aufweisen, um bei Raumtemperatur noch eine feste Kopplung des magnetischen Momentes an die äußere Form des Teilchens aufzuweisen. In Abbildung 3.1 ist die Übergangstemperatur von Brownscher zu Néelscher Relaxation für eine Dispersion von Eisen-Nanopartikel verschiedener Durchmesser gezeigt. Neben den sphärischen Partikeln wurde der Übergang auch für Kugelpaare mit Punktkontakt berechnet. Hierbei bezeichnet  $d$  den Durchmesser einer Sphäre gleichen Gesamtvolumens und nicht den Durchmesser der Monomer-Kugeln. Deutlich zu erkennen ist, dass für sphärische Partikel die Kriterien hinsichtlich der Stabilität der Dispersion  $< 10$  nm und der magnetischen Eigenschaften  $> 13$  nm nicht vereinbar sind. Nur durch die Verwendung anisotroper Partikel können beide Kriterien erfüllt werden, was bei Raumtemperatur stabile Dispersionen ferromagnetischer Nanopartikel möglich macht. Obwohl die Berücksichtigung dynamischer Kriterien zu einem erweiterten Bereich möglicher Partikelgrößen führen sollte<sup>1</sup>, ist zu erkennen, dass nur die Erzeugung von stabförmigen Partikeln von etwa  $10 \pm 5$  nm Durchmesser zu einer Synthese stabiler Fluide mit ferromagnetischen Eisen-Nanopartikeln führen kann. Der schmale Korridor zwischen der minimalen Größe der Partikel zur Erlangung eines ferroma-

<sup>1</sup>Die in [29] formulierten Stabilitätskriterien sind rein energetische Betrachtungen. Diese Abschätzungen machen keinerlei Aussagen über die lokale Dynamik bzw. treibende Kräfte, welche eine Relaxation in den Grundzustand erst ermöglichen.

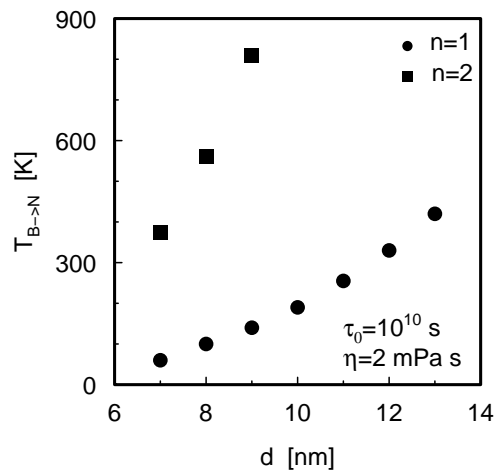


Abbildung 3.1: Berechnete Übergangstemperaturen von Brownscher zu Néelscher Relaxation für eine Dispersion von Eisen-Nanopartikeln verschiedener Durchmesser. Neben den sphärischen Partikeln wurde der Übergang auch für Kugelpaare mit Punktkontakt berechnet. Hierbei bezeichnet  $d$  den Durchmesser einer Sphäre gleichen Gesamtvolumens und nicht den Durchmesser der Monomer-Kugeln.

gnetischen Verhaltens und der durch die Sedimentation bedingten Obergrenze erfordern eine genaue Kontrolle der Partikelgröße.

### 3.3 Syntheseverfahren

Die möglichen Syntheseverfahren für nanoskalige Partikel im Größenbereich von  $\sim 10 \text{ nm}$  lassen sich grob in physikalische und chemische Verfahren unterteilen.

**Chemische Verfahren** zur Herstellung metallischer Nanopartikel basieren zumeist auf der Reduktionsreaktion von Metallsalzen [44]. Als weiteres gebräuchliches Verfahren ist die Dekompositionsreaktion von Metallkomplexen auf Carbonyl- oder Hydrocarbyl-Basis zu nennen [41, 45]. Auch die Synthese stabförmiger Partikel mittels chem. Verfahren ist in der Literatur bekannt ([43, 46, 42, 47]), jedoch liegen die erzielten Partikelgrößen zumeist jenseits der Grenze stabil disperierbarer Partikel. Gezielte Variationen zur Verringerung der Partikelgröße sind aufgrund der oft komplexen chemischen Zusammenhänge schwer realisierbar.

**Bei den physikalischen Verfahren** sind Kugelmahlen [48, 40], Inertgaskondensation [38] und prinzipiell auch Sputtern [49] zur Herstellung metallischer Nanopartikel geeignet. Bei Sputterverfahren ist die erreichbare Materialausbeute zu gering. Die größten Materialmengen sind beim Kugelmahlen zu erwarten, allerdings sind mit diesem Verfahren keine isolierten Metallpartikel herstellbar. Neben den chemischen Verfahren ist besonders ein in der Arbeitsgruppe erprobtes Inertgaskondensationsverfahren geeignet, nanokristallines Eisen mit stabförmiger Struktur herzustellen [17]. Ein, in einen laminaren Gasfluss, verdampfter Fe-Precursor (Fe-Pentacarbonyl) wurde in einem Ofen thermisch zersetzt. Hierbei konnte unter Einfluss eines Magnetfeldes eine lineare Agglomeration sphärischer Eisen/Eisenoxid-Nanopartikel auf einem Substrat erreicht werden. Diese formten durch Teilversinterung der

Oxidhülle stabile ketten- bzw. stabförmige Sekundärpartikel. Magnetische Untersuchungen zeigten jedoch bei Raumtemperatur superparamagnetisches Verhalten, da die Kopplung der Partikel durch die verbindende Oxidschicht bei Raumtemperatur nicht ausreichte, um eine feste Orientierung der Magnetisierung in Stabrichtung zu erhalten.

Aufgrund der bestehenden Erfahrungen [50, 17] wurde entschieden, zur Darstellung stabförmiger Eisen-Nanopartikel auf dieses Inertgaskondensationsverfahren zurückzugreifen. Durch Variation des bestehenden Verfahrens sollte eine direkte Versinterung der metallischen Partikel vor Bildung der schützenden Oxidhülle erreicht werden, um die gewünschten magnetischen Eigenschaften zu erhalten.

Die erforderliche sterische Stabilisierung durch einen organischen Surfactant soll in den Syntheseprozess integriert werden, um die, zu Nanostäben versinterten Partikel vor weiterer Agglomeration zu schützen. Dies bedingt jedoch erstens die Bildung der stabförmigen Partikel in der „Flugphase“, da nur so eine komplette Umhüllung möglich ist. Desweiteren muss es möglich sein, den Surfactant in der Edelgasatmosphäre von wenigen mbar gleichmäßig auf die Partikel aufzudampfen.

Nach diesen Vorentscheidungen ist es möglich, auch die Bedingungen an die restlichen Bestandteile des Fluides zu spezifizieren:

- Der Surfactant muss selbstverständlich mit Eisen eine ausreichend starke Bindung eingehen.
- Der Surfactant sollte einen möglichst geringen Dampfdruck besitzen, um in verdünnter Atmosphäre durch Erhitzen gezielt und kontrolliert verdampfbar zu sein.
- Das Trägerfluid muss ein guter Solvent für den verwendeten Surfactant sein und sollte als Beitrag zur chemischen Stabilisierung der Eisenpartikel eine möglichst geringe Löslichkeit für Sauerstoff aufweisen.

Unter Berücksichtigung dieser Kriterien fiel die Wahl auf Ölsäure als Surfactant. Sie findet in der Literatur Verwendung als Surfactant für Magnetit-Partikel [51] und ist somit für die oxidisch passivierten Eisenpartikel geeignet. Sie verfügt bei Raumtemperatur über einen sehr geringen Dampfdruck (1.3 mbar bei 176 °C) und siedet bei 220 °C (9 mbar). Als Trägerfluid werden Alkane (üblicherweise Heptan) verwendet, welche eine geringe Löslichkeit für Sauerstoff besitzen.

Nach der Festlegung der notwendigen Randbedingungen wird im Folgenden die Teilchenentstehung im Prozess der Inertgaskondensation untersucht, um die Möglichkeiten der Synthese von Nanostäben näher zu beleuchten.

### 3.4 Partikelgenese im Prozess der Inertgaskondensation

Als Edelgaskondensation wird die Herstellung nanokristalliner Partikel durch thermische Verdampfung in einer verdünnten ( $p = 1 - 100$  mbar) Edelgasatmosphäre bezeichnet [52]. Die Partikelgenese ist in der Literatur gut untersucht. Es existieren zahlreiche Modelle und Simulationen, die die Abhängigkeit der verschiedenen Stufen der Partikelbildung von den äußeren Parametern untersuchen. Für eine ausführliche Behandlung der Partikelgenese sei auf die Arbeit von H. Wolf [17] und darin zitierte Werke verwiesen, welche einen sehr guten Einblick über die Genese und zeitliche Entwicklung der Aerosole enthalten. Als Einstieg können auch die Bücher [53, 54] verwendet werden. Die Entstehung der Aerosolpartikel lässt sich in mehrere Phasen gliedern.



**Keimbildung und Keimwachstum** stellen die erste Phase dar. In der Gasphase bilden sich Keime aus kondensiertem Material, wobei zwischen der homogenen Keimbildung von kleinen Clustern des verdampften Materials und der heterogenen Keimbildung an einer Fremdphase unterschieden wird. Die für die homogene Keimbildung notwendige Übersättigung entsteht durch die rasche Thermalisierung der verdampften Atome durch das umgebende Edelgas. Die homogene Keimbildung endet mit dem Verschwinden der Übersättigung und die Keimkonzentration steigt nicht weiter an.

**Keimwachstum** Die entstandenen Keime wachsen durch Kondensation von umgebenden Atomen an ihren Oberflächen. Dabei werden bestehende Unterschiede der Partikelgröße verringert. Nach Absinken der Konzentration an freien Atomen und abhängig von der Keimkonzentration findet das weitere Wachstum über

**Koagulation** statt. Durch Verschmelzen stoßender Keime entstehen größere Partikel. Die notwendige Energie zur Verschmelzung wird aus der thermischen Energie und der Minimierung der freien Oberfläche gespeist. Mit sinkender Temperatur und steigender Partikelgröße reicht die freiwerdende Energie bei Stößen nicht mehr für eine Koagulation der Partikel aus. Die Bildung der sphärischen (Aspekt  $n \sim 1$ ) Primärpartikel ist damit abgeschlossen. Es beginnt die Phase der

**Agglomeration** der Primärpartikel zu größeren Einheiten. Abhängig von Größe und Temperatur entstehen harte Agglomerate aus teilversinterten Partikeln oder weiche Agglomerate, welche nur durch die Dipol-Dipol- oder Van-der-Waals-Wechselwirkung verbunden sind.

### 3.4.1 Entstehung formanisotroper Partikel

Um Partikel mit Formanisotropie zu erhalten, muss in der Entstehungsphase der Primärpartikel oder der daran anschließenden Phase der harten Agglomeration eine räumliche Anisotropie des Partikelwachstums vorliegen.

In der Phase von Keimwachstum und Koagulation kann über eine Anisotropie des Kristallwachstums ein nichtsphärischer Partikel entstehen. Ursache dieser Anisotropie ist i.A. ein Unterschied der freien Oberflächenenergien bzw. Diffusionsgeschwindigkeiten zwischen verschiedenen Kristalloberflächen ([55] S. 63ff). In der Agglomerationsphase der Primärpartikel können ebenfalls formanisotrope Partikel entstehen. Ursache ist eine Anisotropie der verantwortlichen Wechselwirkung. So ist bei Agglomeration magnetischer Partikel mit magnetischem Dipolmoment  $\vec{m}$  mittels der gerichteten Dipol-Dipol-Wechselwirkung oft eine lineare Anordnung zu beobachten. Die Wechselwirkungsenergie zweier benachbarter Dipole  $\vec{m}_1, \vec{m}_2$  mit Mittenabstandsvektor  $\vec{r}_{12}$

$$E_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi r_{12}^3} \left[ \vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - \frac{3}{r_{12}^2} (\vec{m}_1 \cdot \vec{r}_{12}) (\vec{m}_2 \cdot \vec{r}_{12}) \right] \quad (3.1)$$

besitzt 2 energetisch stabile Konfigurationen. Wie in Abb. 3.2 skizziert, stellen die Anordnungen parallel-hintereinander und antiparallel-nebeneinander energetisch stabile Konfigurationen zweier Dipole in Kontakt dar, wobei die Parallelstellung den Zustand minimaler Energie bildet. Richtet man die Dipole mittels eines magnetischen Feldes parallel zueinander aus, so kann die gewünschte lineare Anordnung selektiv gefördert werden. Da jedoch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung einerseits zur Bildung der Partikel ausgenutzt und andererseits

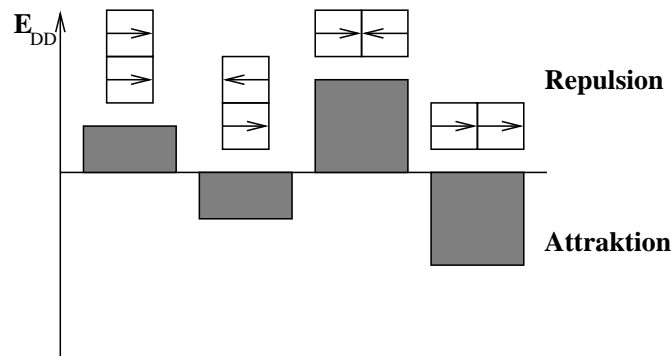


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Dipol-Dipol-Energie für verschiedene Konfigurationen zweier benachbarter Dipole. Zustände negativer Energie sind attraktiv, positive Energien bedeuten Repulsion.

wegen der Agglomeration im Fluid gemieden werden muss, ist direkt ersichtlich, dass einer sterischen Stabilisierung der synthetisierten Partikel eine entscheidende Rolle zukommt.

Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Wechselwirkung vom Partikelvolumen existiert eine Mindestgröße oberhalb derer Agglomeration eintritt. Diese darf jedoch nicht beliebig überschritten werden, da sonst die sterische Stabilisierung weitere Agglomeration nicht effektiv verhindern kann. Die unvermeidbare Größenverteilung der Primärpartikel wird außerdem dazu führen, dass ein Mix aus kleinen, sphärischen Partikeln und agglomerierten, großen Partikeln entstehen wird. Anteile extrem großer Partikel fallen im Fluid aus und können als Sediment abgetrennt werden (siehe Abb. 3.3). Abhängig von der mittleren Partikelgröße und der Breite der Verteilung entstehen unterschiedlich große Anteile der drei Fraktionen.

## 3.5 Konzeption und Aufbau eines Aerosolreaktors

### 3.5.1 Konzeption

Aufbauend auf den Ergebnissen der in Abschnitt 3.4 gemachten Überlegungen und Erfahrungen mit bestehenden Aerosolreaktoren in der Arbeitsgruppe [50, 17] wurde ein Aerosolreaktor konzipiert (siehe Abb. 3.4), der folgende Anforderungen erfüllt:

- Kompakte, regelbare Verdampfereinheit für elementares Eisen
- Laminare Gasströmung zur Vermeidung von unerwünschter Konvektion
- Verwendung zweier konzentrischer Gasströmungen (Träger-, Hüllgas) zur Minimierung von Wandverlusten
- Linearer Aufbau zur einfachen Integration weiterer Prozessschritte
- Homogenes Magnetfeld ausreichender Stärke zur Ausrichtung der magnetischen Dipole
- Versinterung der entstandenen Agglomerate zu festen Nanostäben
- Coating der entstandenen Nanostäbe zur Verhinderung weiterer irreversibler Agglomeration und Erhöhung der Oxidationsresistenz

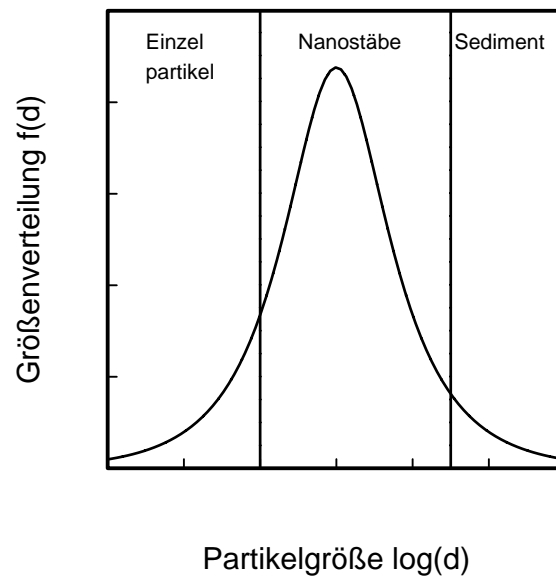


Abbildung 3.3: Inhomogene Zusammensetzung einer Ferrofluid-Probe aufgrund einer Teilchengrößenverteilung der Primärpartikel. Während die kleinsten Partikel isoliert bleiben bilden größere Partikel Agglomerate, welche oberhalb einer bestimmten Größe sedimentieren.

- Sammlereinheit zur Gewinnung der Proben und zur direkten Sammlung von Stichproben zur TEM-Analyse

### 3.5.2 Aufbau

Im Folgenden soll der Aufbau des Aerosolreaktors näher beschrieben werden. Beginnend am Ort der Gaseinspeisung werden die Komponenten und ihre Funktion in der Reihenfolge, wie sie in Richtung des Gasflusses folgen, beschrieben (Abb. 3.4).

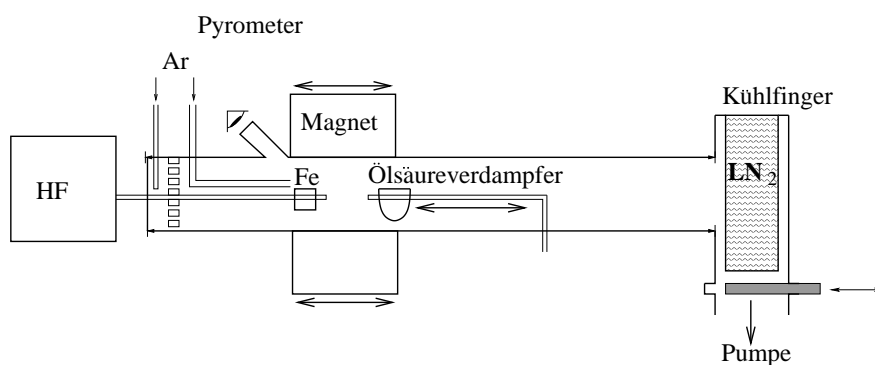


Abbildung 3.4: Skizze des konstruierten Aerosolreaktors.

**Gaseinspeisung** Das Edelgas Argon (Reinheit 5.0) wird in einem Titangetterofen von Sauerstoff gereinigt und in Edelstahlrohren über zwei Gasflussregler in die Anlage eingeleitet. Die Gaseinspeisung erlaubt die Verwendung eines Hüllgases welches zur Vermeidung von Wirbeln durch eine gelochte Teflonscheibe den Reaktorraum betritt und einen bis auf 1 cm an den Verdampfer herangeführten Strahl (Durchmesser ca. 2 mm) des Trägergases. Desweiteren ist es im Gegensatz zur konventionellen Edelgaskondensation möglich, Druck (und damit Gasdichte) als auch die Gasströmung unabhängig zu kontrollieren.

**Verdampfeinheit** Als Verdampfeinheit wurde eine bestehende induktive Heizung der Firma HIMMELWERK verwendet. Ein Hohlzylinder aus Wolfram (Länge ca. 8 mm, Dicke 12 mm) wird induktiv beheizt und erwärmt ein in seinem Inneren befindlichen Aluminiumoxid-Tiegel, der das zu verdampfende Eisen enthält. Der Tiegel verhindert eine chemische Reaktion der beiden Metalle Wolfram und Eisen. Zur Kontrolle der Temperatur wird ein Pyrometer verwendet, welches, in einen Regelkreis des Verdampfers integriert, eine konstante Temperatur garantiert. Der für das Pyrometer benötigte Fensterflansch erlaubt zudem die optische Kontrolle des Verdampfers.

**Magnetfeldstrecke** Der verwendete Halbach-Magnet der Firma MAGNETIC SOLUTIONS mit einem senkrecht zur Reaktorachse gerichteten, im mittleren Bereich homogenen Magnetfeldstärke von 1 T und einer Länge von 10.5 cm kann auf einer Strecke von 20 cm Länge frei verschoben werden. Durch Variation der Magnetposition kann der Bereich erreicht werden, in dem die Agglomeration der Partikel stattfindet, um durch die parallele Orientierung der magnetischen Momente eine lineare Anordnung der Partikel zu begünstigen. Um in der Agglomerationsphase stabile lineare Strukturen zu erreichen, ist eine Teilversinterung der entstehenden Ketten zu Nanostäben notwendig. Die dafür notwendige Temperatur liefert die intensive Wärmestrahlung des Wolfram-Zylinders; auf einen separaten Sinterschritt konnte in diesem Aufbau verzichtet werden. Ein von Kühlwasser durchflossenes doppelwandiges Kupferrohr im Bereich der Verdampferquelle sorgt für die thermische Entkoppelung vom umliegenden Permanentmagneten.

**Coatingstrecke** Stromabwärts schließt sich eine weitere, variable Verdampfeinheit an und ermöglicht das Einbringen des Surfactant an verschiedenen Positionen auf der Symmetrieachse des Reaktors. Damit kann die Agglomeration der Partikel in verschiedenen Stadien der Synthese unterbunden werden. Schrittweises Heranführen des Verdampfers an die Eisenquelle verringert die Flugzeit der ungecoateten Partikel und damit die mittlere Länge der entstehenden Nanostäbe.

**Sammlereinheit** Der mit flüssigem Stickstoff ( $LN_2$ ) befüllte Kühlfinger sammelt das Syntheseprodukt bevor das Gas über einen Filter und ein Eckventil zur Druckeinstellung den Reaktor verläßt. Durch Kombination einer Schlitzmaske und eines drehbaren Kühlfingers können alternativ mehrere TEM-Netze sequentiell mit Material belegt werden.

### 3.5.3 Syntheseverlauf

Die Anlage wird im Ruhezustand über eine Turbopumpe evakuiert. Vor Beginn der Synthese wird die Anlage von der Turbopumpe getrennt und während der Aufheizzeit des Titangetterofens (ca. 2 h) mit einem Fluss von 20 sccm gespült. Mit Erreichen der Betriebstemperatur des

Gasreinigungsofens werden die gewünschten Gasflüsse eingestellt und der Ölsäureverdampfer gestartet. Nach einer kurzen Wartezeit wird mit dem Aufschmelzen des Eisens begonnen, und nach Überschreiten der Curietemperatur kann der Magnet über den Verdampfer geschoben werden. Mit Erreichen der Endtemperatur wird flüssiger Stickstoff in den Kühlfinger gefüllt und der Reaktor ist betriebsbereit.

Nach Ablauf der Synthese (0.5-3 h) wird der Innenraum mit dem Trägergas geflutet. Die zusätzlich zur Ölsäureumhüllung notwendige Passivierung der Eisen-Nanopartikel mittels einer Oxidschicht wird in den Flutvorgang nach vollendeter Synthese integriert. Nach Erreichen des Atmosphärendrucks wird ein von der Probe entfernter Flansch geöffnet, und die eindiffundierende Luft führt zu einer stabilen, umgebenden Oxidschicht der Partikel. Anzumerken ist, dass die Nanostäbe nicht als trockenes Pulver großer spezifischer Oberfläche vorliegen. Die im Überschuss verdampfte Ölsäure umschließt die Probe zu einer zähen schwarzen Masse, sodass der eindringende Luftsauerstoff nur langsam zu der metallischen Eisenoberfläche der Partikel gelangt. Nach Erreichen der Raumtemperatur von Verdampfer und Kühlfinger kann die Probe entnommen werden.

### 3.6 Herstellen des Ferrofluids

Die Herstellung des Ferrofluides geschieht durch Abspülen des Kühlfingers mit reinem Heptan. Je nach Charakterisierungsmethode (TEM, XRD, Magnetometrie etc.) sind weitere Schritte erforderlich um das Fluid zu konzentrieren, von Ölsäureüberschuß zu reinigen oder die Trägerflüssigkeit zu wechseln.

**Das Abtrennen überschüssiger Ölsäure** verhindert den Verlust der Probe durch Polymerisation der Ölsäure unter Licht- oder Wärmeeinfluss. Auch eine temperaturabhängige Dickenvariation der Ölsäurehülle und des damit verbundenen hydrodynamischen Radius kann damit unterbunden werden. Unter Zugabe von Aceton versagt die sterische Abstossung der coatenden Ölsäure (ohne dass die Bindung zur Partikeloberfläche gelöst wird) und das magnetische Material kann absedimentiert werden. Abgießen des Überstandes und mehrmaliges Waschen erhält eine monomolekulare Schicht an Ölsäure auf den Partikeln und entfernt den Überschuss. Nach erneuter Zugabe einer Trägerflüssigkeit kann das Material redispersiert werden. Dieser Schritt ermöglicht die *Konzentration* des Fluids sowie den Transfer der magnetischen Partikel in eine andere Trägerflüssigkeit ([29] S. 50ff).



# Kapitel 4

## Methodik

Die durchzuführenden Charakterisierungen lassen sich unterteilen in die mikroskopische und magnetometrische Untersuchung der ferromagnetischen Nanostäbe und die Untersuchungen des magnetischen und rheologischen Verhaltens der hergestellten Ferrofluide. Die Nanostäbe sind hinsichtlich folgender Parameter zu untersuchen:

- Partikelgröße
- Aspekt
- chemischer und kristalliner Aufbau
- magnetisches Verhalten

Nach Dispersion der Partikel zu einem stabilen Ferrofluid sind diese Eigenschaften von Interesse:

- das magnetische Relaxationsverhalten (Brownsch oder Néelsch)
- die Viskosität der Fluide und insbesondere
- deren Magnetfeld-Abhängigkeit (Magnetoviskoser Effekt)

Zur Bestimmung der Partikelgröße und des Aspektes sind verschiedene Messmethoden geeignet. Mittels Röntgenbeugung erhält man Aussagen über Größe und Struktur der kohärent streuenden kristallinen Partikel. Durch Elektronenmikroskopie sind neben der Teilchengröße und dem Aspekt auch Aussagen über Agglomeration und Versinterung der Partikel zu treffen. Magnetometrische Messungen liefern Aussagen über die Größe der magnetisch koppelnden Bereiche der Probe. Die mit diesen Methoden ermittelten Partikelvolumina sind jedoch nicht äquivalent. Eine vergleichende Betrachtung dieser erhaltenen Volumenwerte wird am Ende dieses Kapitel gegeben.

Im Folgenden werden die zur Charakterisierung der Nanostab-Ferrofluide verwendeten Methoden vorgestellt. Neben der reinen Beschreibung der Methodik wird deren Anwendbarkeit und Aussagekraft im Kontext der durchzuführenden Charakterisierungen behandelt. Die Ergebnisse der dazu durchgeführten Testmessungen werden in diesem Kapitel diskutiert, da sie Aufschlüsse über die verwendete Methodik liefern.

## 4.1 XRD

Die Röntgenmessungen wurden in einem Siemens D5000 Diffraktometer mit  $\Theta - \Theta$  Geometrie (siehe Abb. 4.1) durchgeführt. Als Röntgenröhre wurde eine Molybdän( $K\alpha$ )-Röhre

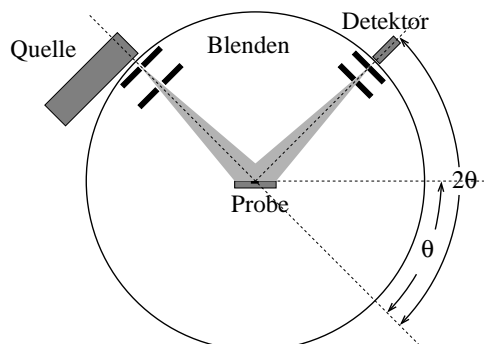


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der XRD-Anordnung in  $\theta - \theta$ -Geometrie

( $\lambda_{K\alpha_1} = 0.7093 \text{ pm}$ ) eingesetzt. Der Detektor ist ein energieauflösender, peltier-gekühlter Si(Li)-Detektor der Firma *Keve* mit angeschlossenem Ein-Kanal-Spektralanalysator.

### 4.1.1 Auswertung

Ausgewertet wurden die Diffraktometerdaten mit dem Programm FORMFIT [56] von Robert Haberkorn. Zur Bestimmung der Mikrostruktur wird das Röntgendiffraktogramm mit einem berechneten Diffraktogramm angefitet. Die Einzelpeakintensität wird durch eine Pseudo-Voigt-Funktion beschrieben, die einer linearen Superposition einer Gauß- und einer Lorentz-Funktion entspricht. Unter Berücksichtigung der Probendejustage, der inhomogenen Verzerrungen, der Stapelfehlerdichte und des Untergrundes kann die mittlere Partikelgröße ermittelt werden [57]. Die geräteabhängige Peakverbreiterung wurde unabhängig an einem  $\text{LaB}_6$ -Standard von NIST ermittelt und in die Anpassung miteinbezogen.

Mittels Röntgenbeugung können Aussagen über die kristallinen Bestandteile der Probe erhalten werden. So kann der Durchmesser der kristallinen Eisen-Kerne der Partikel bestimmt werden. Keine Aussage ist hinsichtlich der Agglomeration und Versinterung der Primärpartikel zu erhalten, da die Röntgenbeugung lediglich Aussagen über die kohärenten kristallinen Bereiche liefert. Agglomerierte oder auch teilversinterte, inkohärente Partikel können als solche nicht nachgewiesen werden. Anteile kristalliner Eisenoxid-Bereiche können als Hinweis auf die oxidische Schutzschicht der Partikel gedeutet werden. Aufgrund der fehlenden Möglichkeit zur Erkennung teilversinteter Partikel ist mittels XRD keine umfassende Charakterisierung der Nanostäbe möglich.

Weitaus größere Probleme stellten sich jedoch auf der Probenseite heraus. Aufgrund der geringen Eisenmengen im mg-Bereich und der in den Proben enthaltenen Ölsäure gelang es nicht, verwendbare Diffraktogramme der Proben zu erstellen. Versuche mit „trockenen“ Pulverproben scheiterten an der mangelnden chemischen Oxidations-Stabilität der ungeschützten Metalloberfläche. Lediglich an verpressten Proben, die mittels konventioneller Inertgas-



kondensation hergestellt wurden, konnten Bestimmungen der Röntgenbeugungsdiagramme erfolgen. Zur Bestimmung von Größe, Aspekt und chemischem Aufbau der Nanostäbe konnte somit nicht auf XRD zurückgegriffen werden.

## 4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

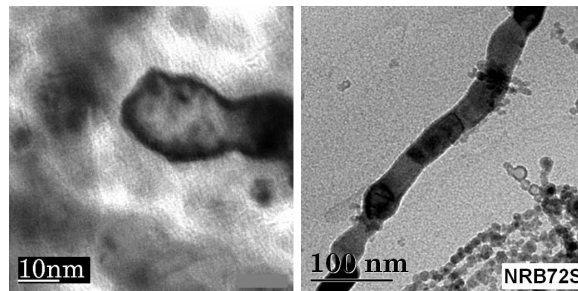
Zu transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde ein JEOL JEM-2010 mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und integrierter LINKISIS EDX-Analyseeinheit der Firma OXFORD verwendet. Die Ferrofluide wurden auf einen mit amorphem Kohlenstoff beschichteten Kupferträger aufgetropft und nach dem Verdunsten des leichtflüchtigen Heptans analysiert. Die Monolage Ölsäure verbleibt auf den Partikeln, sodass diese auch weiterhin genügend gegen Oxidation geschützt sind. Folgende Verfahren wurden zur elektronenmikroskopischen Untersuchung der nanokristallinen Eisen-Partikel verwendet:

**Hellfeldabbildungen** Zur Bestimmung der Probenmorphologie werden Aufnahmen des Hellfeldes d.h. des transmittierten Strahles verwendet. Wie in Abb. 4.3 (links) zu sehen, wird die Zwischenlinse auf das, von der Objektivlinse erzeugte, reale Bild in Höhe der Zwischenlinse fokussiert und das so erzeugte Bild durch die Projektivlinse erneut vergrößert. Hierbei erscheinen Bereiche der Probe, welche den Elektronenstrahl stärker abbeugen dunkler (siehe Abb. 4.2(a)). Besonders Kristallite, deren Orientierung mit dem einfallenden Elektronenstrahl die Braggsche Beugungsbedingung erfüllen, erscheinen nahezu schwarz, da im Idealfall der gesamte Strahl am Gitter abgelenkt wird. Diese abgelenkten Strahlen macht man sich bei den

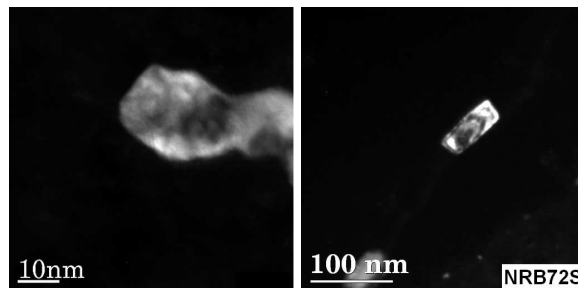
**Dunkelfeldabbildungen** zunutze. Durch Verschieben der Objektivblende kann der durchgehende Strahl abgedeckt und nur ein abgelenkter Strahl abgebildet werden. Damit erhält man eine selektive Abbildung der Kristallite, welche mit ihrer Kristallorientierung die Bragg-Bedingung erfüllen. Diese erscheinen nun hell vor dem dunklen, nichtablenkenden Hintergrund (siehe Abb. 4.2(b)). Damit ist es möglich, innerhalb größerer Agglomerate einzelne Partikel abzubilden.

**Beugungsbild** Durch eine Fokussierung der Zwischenlinse auf die erste Beugungsebene (in Höhe der Objektivblende) kann eine Abbildung der Beugungsreflexe der kristallinen Phasen erfolgen (siehe rechte Seite von Abb. 4.3). Dieser Modus erlaubt, ähnlich der Röntgenbeugung, eine Bestimmung der zugrundeliegenden Kristallstruktur und der Gitterkonstanten, woraus durch Vergleich mit Literaturdaten die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Probe möglich ist.

**EDX** Durch Analyse der von der Probe emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung kann eine direkte Bestimmung der enthaltenen chemischen Elemente erfolgen. Neben der qualitativen ist nach der Eichung mittels geeigneter Standards auch eine quantitative Analyse möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde EDX zur Bestimmung möglicher Verunreinigungen benutzt. Diese konnten damit erkannt und die zugehörigen Proben von der Weiterverwendung ausgeschlossen werden. Eine quantitative Analyse des Sauerstoffgehaltes war wegen der Umhüllung mit Ölsäure nicht möglich.



(a) Hellfeldabbildungen nanokristalliner Fe-Proben



(b) Korrespondierende Dunkelfeldabbildungen

Abbildung 4.2: Hellfeld- und Dunkelfeldabbildungen zweier nanokristalliner Eisenproben. Deutlich ist zu erkennen, dass Bereiche, die im Hellfeld dunkel erscheinen, eine erhöhte Intensität im Dunkelfeld aufweisen.

**Partikeldurchmesser** Die qualitative Bestimmung der Partikelmorphologie im TEM erlaubte eine schnelle Aussage über Existenz und Qualität der Nanostäbe. Für sphärische Partikel konnte eine rechnergestützte Erfassung der Partikelgrößen durchgeführt werden<sup>1</sup>; In Proben die aus Anteilen von sphärischen Partikeln und von Nanostäben bestehen, konnten nur Bereiche mit sphärischen Partikeln analysiert werden. Aus den so gewonnenen Ergebnissen über deren Partikeldurchmesser konnte jedoch keine statistische Aussage über die Gesamtprobe erfolgen. Aufgrund des Größenunterschiedes zwischen den isoliert gebliebenen sphärischen Partikeln und den zu Nanostäben versinterten Partikeln (siehe Abschnitt 3.4.1) konnte aus der Größe der isolierten Partikel kein Rückschluss auf eine mittlere Partikelgröße aller Partikel oder gar deren Verteilung gezogen werden. Die fehlende räumliche Trennung der Nanostäbe und Projektionseffekte (siehe Abb. 4.4) verhinderten eine quantitative Bestimmung der Kettenlänge und ließen keine genaueren Aussagen über die Kontaktflächen sowie die Sinterhalsbildung zu.

Die Stärken der Elektronenmikroskopie liegen jedoch in der direkten Abbildung der Partikelgeometrien (Abb. 4.5). Ungeachtet der fehlenden quantitativen und statistischen Aussagen liefern TEM-Abbildungen einen sehr detaillierten Einblick in die Probenmorphologie. Sehr

<sup>1</sup>Die rechnergestützte Erfassung der Partikeldurchmesser erfolgte mit dem Programm *UTHSCSA ImageTool* welches unter der Adresse (<http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>) frei erhältlich ist.

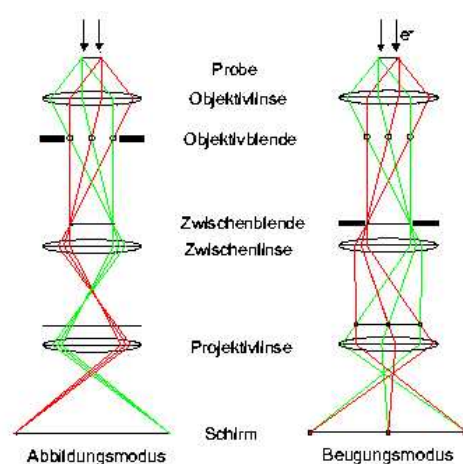


Abbildung 4.3: Erzeugung von Hellfeld- bzw. Beugungs-Abbild im TEM

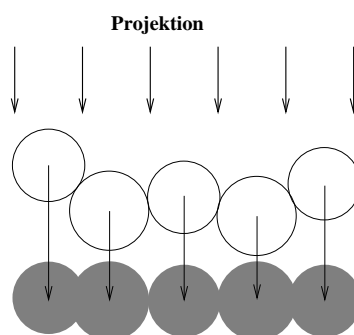


Abbildung 4.4: Aufgrund unvermeidlich auftretender Projektionseffekte kann im TEM zwischen Partikeln mit Punktkontakt und einer teilversinterten Kette nicht zweifelsfrei unterschieden werden.

deutlich ist z. B. der mit steigender Partikelgröße stattfindende Übergang von sphärischen Partikeln zu stangenförmigen Agglomeraten zu beobachten (siehe Abb. 4.6). Der direkte Blick auf eine Probe war, auch angesichts der untersuchten Menge von über 160 Einzelproben, der wichtigste Anhaltspunkt, der über die prinzipielle Eignung zu weiterführenden Messungen zu entscheiden hatte. In Verbindung mit der Möglichkeit, mittels EDX und Beugungsbildern auch die Kristallinität und chemische Zusammensetzung der Probe zu bestimmen, lieferte die Transmissionselektronenmikroskopie unverzichtbare Informationen, die auch zur weiteren Entwicklung der Synthesemethode entscheidend waren.

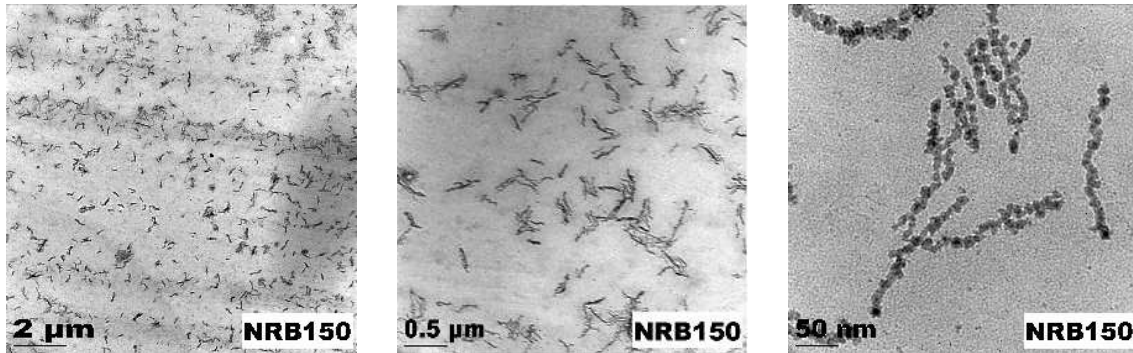


Abbildung 4.5: TEM-Hellfeldaufnahmen der Probe NRB150 zeigen deutlich den Aufbau der Probe aus linearen Nanostäben.

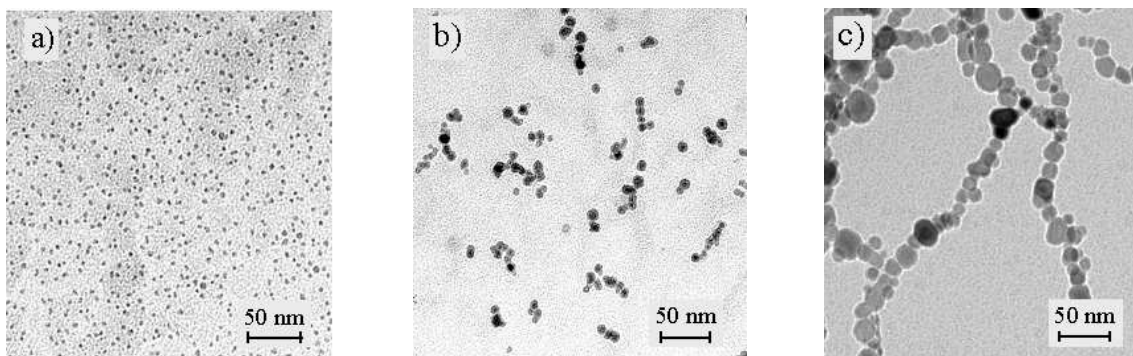


Abbildung 4.6: Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Länge der entstehenden Agglomerate. Durch Variation der Partikelgröße können Einzelpartikel (a), extrem kurzkettinge Agglomerate (b) oder auch längere Ketten mit ausgeprägter Formanisotropie (c) erzeugt werden.

## 4.3 Magnetometrie

Neben der direkten Bestimmung der Partikelgröße durch TEM kann auch mittels Magnetometrie eine Aussage über die Größe der magnetischen Partikel gemacht werden. Auf Grundlage der in 2.5 beschriebenen Größenabhängigkeit des magnetischen Verhaltens kann für superparamagnetische Partikel (siehe Abschnitt 2.5.2) deren magnetisches Moment und unter Kenntnis der Sättigungsmagnetisierung deren Volumen berechnet werden. Der Schwerpunkt der magnetischen Messungen liegt jedoch in der Bestimmung des Relaxationsverhaltens der magnetischen Fluide und die damit mögliche Bestimmung der Morphologie der ferromagnetischen Nanostäbe. Im Folgenden werden die verwendeten Magnetometer, sowie die durchgeführten Messverfahren erläutert.

Verwendet wurden zwei Magnetometer: ein *vibrating sample magnetometer* Modell VSM 7400 der Firma LAKESHORE, und ein Extraktionsmagnetometer PPMS der Firma QUANTUM DESIGN.

### 4.3.1 VSM

Dieses Gerät versetzt die eingebaute Probe im Bereich eines homogenen Magnetfeldes in eine harmonische Schwingung (siehe Abb. 4.7(a)). Die daraus resultierende Variation der Flussdichte wird über Pickupspulen detektiert und in ein Probenmoment umgerechnet. Das Gerät besitzt ein konventionelles Helmholtz-Spulenpaar mit einem zugänglichen Feldbereich von -2 T bis 2 T. Die Probe wird mit einer Frequenz von 84 Hz und einer Amplitude im Bereich weniger mm angetrieben. Das Auflösungsvermögen des Gerätes erschließt einen Bereich von  $5 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$  ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ emu}$ ) bis  $10 \text{ Am}^2$  ( $10^4 \text{ emu}$ ).

Die Probe ist auf einer senkrecht zum Magnetfeld stehenden Achse drehbar befestigt und kann ohne Ausbau in zwei Raumrichtungen vermessen werden. Mittels einer einfachen Kühlvorrichtung kann die Probe im Magnetometer auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs heruntergekühlt werden.

### 4.3.2 PPMS

Das Magnetometer ermittelt das Moment der Probe nicht mittels einer periodischen Bewegung, sondern die Probe wird mehrmals mit konstanter Geschwindigkeit durch ein System von Pickupspulen gezogen. Als felderzeugende Spule dient ein Supraleiter mit einer maximalen Flussdichte von 9 T. Durch ein zusätzliches Spulenpaar kann ein magnetisches Wechselfeld bis zu einer Stärke von 1.5 mT und einer Frequenz von 10 Hz bis 10 kHz überlagert werden (siehe Abb. 4.7(b)). In einem Temperaturbereich von 2 K bis 350 K kann somit das feld- und frequenzabhängige Moment sowie dessen Phasenwinkel zum anregenden Wechselfeld gemessen werden (Auflösungsvermögen: DC  $2.5 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$  ( $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ emu}$ ); AC  $2.5 \cdot 10^{-11} \text{ Am}^2$  ( $2.5 \cdot 10^{-8} \text{ emu}$ )).

### 4.3.3 Messverfahren

#### Magnetisierungsmessungen

Messungen der feldabhängigen Magnetisierung  $M(H)$  sowie Hysterese-Messungen bei Ferromagneten wurden im PPMS im Bereich von 5-320 K durchgeführt. Messungen bei Raumtemperatur wurden aufgrund der geringeren Messzeit im VSM-Magnetometer durchgeführt. Die Beschreibung der  $M(H)$  Kurven der Nanostab-Ferrofluide mit einer Langevin-Funktion (Gl. 2.15) liefert keine befriedigende Anpassung, was aufgrund der Teilchengrößenverteilung

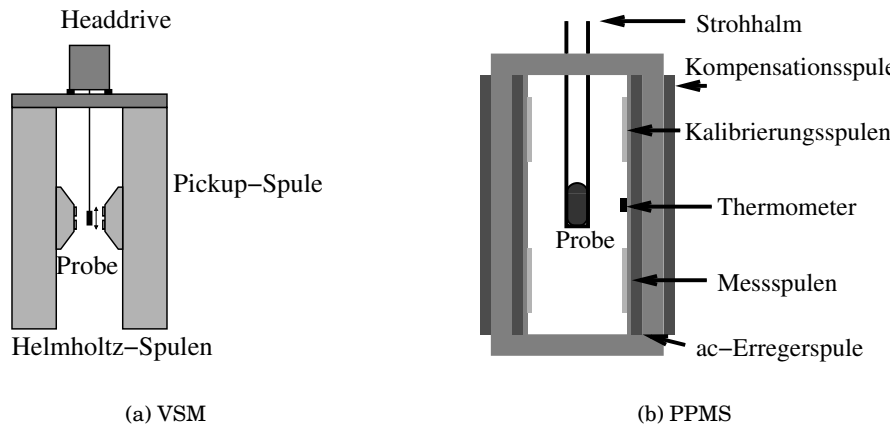
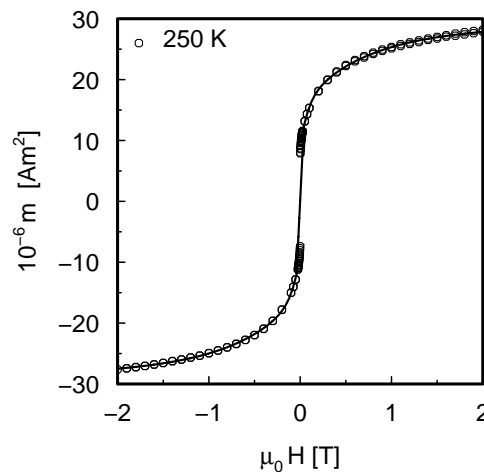


Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau der verwendeten Magnetometer.

und der Koexistenz von Nanostäben und sphärischen Teilchen auch nicht zu erwarten ist [58].

Das parallele Auftreten einer Teilchengrößen- und Kettenlängenverteilung und die beobachtete Korrelation zwischen Partikelgröße und der Teilnahme an der Kettenbildung (siehe Abb. 4.6) ließen auch den Einbezug einer speziellen Größenverteilung als ungerechtfertigt erscheinen. Die verbleibende Möglichkeit, der Anpassung mit einer Anzahl unabhängiger Größenklassen, konnte nur bis zu einer Anzahl von 3 Größenklassen numerisch stabil durchgeführt werden. Die so erhaltenen Größenklassen zeigten einen enormen Volumenunterschied von ein bis drei Größenordnungen. In 4.8 ist beispielhaft eine  $m(H)$ -Kurve der Probe SP3 bei 250 K abgebildet (Punkte). Als durchgezogene Linie ist ein Fit mit 3 unabhängigen Größenklassen abgebildet. In Tabelle 4.9 sind der so erhaltene Anteil der Größenklassen am Gesamtmoment, deren Volumen sowie der Durchmesser einer äquivalenten Sphäre angege-

Abbildung 4.8:  $M(H)$ -Messung der Probe SP3 sowie deren Anpassung mittels einer Langevinfunktion unter der Annahme dreier unabhängiger Größenklassen.

Klasse	Anteil	Gesamtmoment	Volumen $nm^3$	d (Sphäre) nm
1	0.32		3347	18.6
2	0.30		39.0	4.2
3	0.38		4.7	2.1

Abbildung 4.9: Ergebnisse der Anpassung in Abbildung 4.8

ben.

Angesichts dieser großen Volumenunterschiede ist die Ermittlung einer Größenverteilung mit vernünftiger Schrittweite aussichtslos.

Aus dem Wert des Sättigungsmomentes  $m_s$  ist jedoch bei Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Probe der Gesamtgehalt  $V_{mag} = m_s/M_s$  an magnetischem Material berechenbar. Eine fehlende Bestimmung des Gehaltes an Oxidphase (für eine Diskussion möglicher Abschätzungen siehe Abschnitt 4.5) erlaubten lediglich die Berechnung einer unteren Schranke der Volumenkonzentration  $\phi = V_{mag}/V_{gesamt}$  unter der Annahme, dass die Partikel lediglich aus metallischem Eisen bestehen.

Im Rahmen dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass die Standardmethoden (XRD, TEM,  $M(H)$ -Messungen) zur Bestimmung von Größe und Aspekt der Nanostäbe nur bedingt geeignet sind. Ist die Röntgenbeugung generell nicht in der Lage Agglomerate nachzuweisen, so erweist sich die topologische Vielfalt der in einer Probe enthaltenen Partikel für TEM und  $M(H)$ -Messungen als Grundproblem. Beide Methoden können keine zweifelsfreie Unterscheidung zwischen den enthaltenen Einzelpartikeln und den Nanostäben bieten. Lediglich TEM-Abbildungen können aufgrund der Direktheit der Methode selektive Information über die Nanostäbe geben. Da diese Methode trotz aller Anschaulichkeit nur ein ausschnitthaftes, subjektives Bild der Nanostäbe zeigt, ist aus wissenschaftlicher Sicht eine objektivere Charakterisierung der Nanostäbe notwendig.

Der Schlüssel zur selektiven Charakterisierung der Nanostäbe liegt nun in der Ausnutzung deren speziellen magnetischen Verhaltens. Sphärische und stabförmige Partikel unterscheiden sich deutlich hinsichtlich ihres Relaxationsverhaltens. Während die superparamagnetischen Sphären Néelsch relaxieren, stellen die Nanostäbe ferromagnetische Partikel dar, welche Brownsch relaxieren (siehe Abschnitt 2.10). Dieser Unterschied wird im Folgenden zur selektiven Charakterisierung der Nanostäbe ausgenutzt.

#### 4.3.4 $M(H)$ Messungen an im Feld eingefrorenen Ferrofluiden

Im VSM-Magnetometer wurden Ferrofluide im Feld eingefroren und dann parallel und senkrecht zur aufgeprägten Vorzugsrichtung vermessen. Das Einfrieren nimmt den suspendierten Partikeln die Möglichkeit der Brownschen Relaxation. Die sphärischen Bestandteile der Proben zeigen aufgrund weiterhin stattfindender Néelscher Relaxation superparamagnetisches Verhalten. Die fixierten Nanostäbe zeigen dahingegen ferromagnetisches Verhalten. Friert man die Probe im Nullfeld ein, so sind die Nanostäbe statistisch verteilt. Beim Einfrieren in einem Feld entsteht jedoch eine bevorzugte Orientierung der Nanostäbe in Richtung des angelegten Feldes, welche durch den Einfriervorgang dauerhaft konserviert wird. Nach Abschalten des ausrichtenden Feldes kann die Probe nun parallel und senkrecht zu der aufgeprägten Vorzugsrichtung magnetometrisch vermessen werden. Unterschiede in der Remanenz und Koerzitivität geben Aufschluss über den Grad der Ausrichtung der Nanostäbe und deren Formanisotropie. Abhängig von der Stärke und Richtung des beim Einfrieren wirkenden Magnetfeldes  $H_{align}$  ist eine charakteristische Variation der gemessenen Remanenz

parallel bzw. senkrecht zur Vorzugsrichtung der Partikel zu erwarten. Mit steigendem Feld und damit stärkerer Ausrichtung der Nanostäbe ist ein Anstieg der Remanenz parallel zu der aufgeprägten Vorzugsrichtung verbunden. Gleichzeitig sinkt die Remanenz bei Messung senkrecht zu der Vorzugsrichtung. Die Herleitung und Berechnung dieses Zusammenhanges

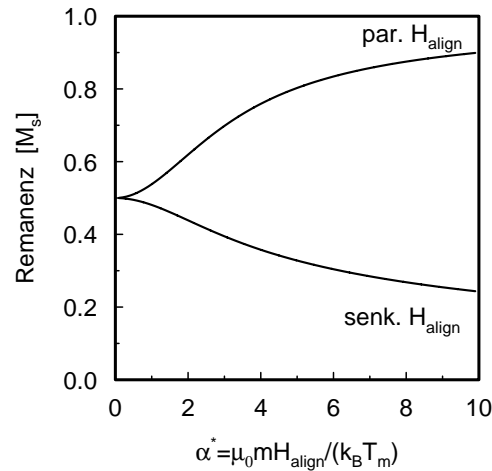


Abbildung 4.10: Theoretische Ergebnisse für die Remanenz einer im Feld eingefrorenen Ferrofluidprobe bei Messung parallel und senkrecht zur aufgeprägten Vorzugsrichtung.

ist in Anhang A nachzulesen.

Diese Methode kann den Nachweis liefern, ob die Nanostäbe ferromagnetisch sind und keine Néelsche Relaxation ausführen. Durch Vergleich mit den theoretisch erwarteten Ergebnissen (Abb. 4.10) kann neben der Partikelgröße auch der Anteil der Nanostäbe am gesamtmagnetischen Moment der Probe abgeschätzt werden. Man erwartet für im Nullfeld eingefrorene Nanostab-Fluide eine Remanenz von  $0.5 M_s$  (siehe Abb. 4.10), welche mit steigender Ausrichtung bis zur Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  anwächst. In realen Proben mit einem Anteil superparamagnetischer Partikel liegt die gemessene Remanenz unterhalb der theoretisch erwarteten Ergebnissen. Aus der Differenz kann der Anteil der Nanostäbe am gesamtmagnetischen Moment bestimmt werden. Die Differenz der beiden Werte stellt den superparamagnetischen Teil der Probe dar, welcher aufgrund Néelscher Relaxation nicht zur Remanenz beiträgt.

Um mehr als die Existenz und den relativen Gehalt an Nanostäben zu bestimmen, eignen sich Messungen der Wechselfeld-Suszeptibilität der Proben. Aufgrund der in Abschnitt 2.8 gezeigten Abhängigkeit der Relaxationsfrequenzen von Volumen und Aspekt der Partikel können mit deren Kenntnis auch Größe und Aspekt der Nanostäbe ermittelt werden. Durch gezieltes Studium der Brownschen Relaxation kann eine selektive Bestimmung des Verhaltens der Nanostäbe erreicht werden.

### 4.3.5 Wechselfeld(ac)-Suszeptibilität

Zur Bestimmung der Wechselfeldsuszeptibilität (ac-Suszeptibilität) wird das angelegte Feld mit einem magnetischen Wechselfeld superponiert. Durch Messung des zeitabhängigen Momentes der Probe kann dessen Amplitude und der Phasenunterschied zum angelegten Wechselfeld bestimmt werden. Die Amplitude dieses Wechselfeldes betrug stets  $\mu_0 H_0 = 1 \text{ mT}$ . Wird



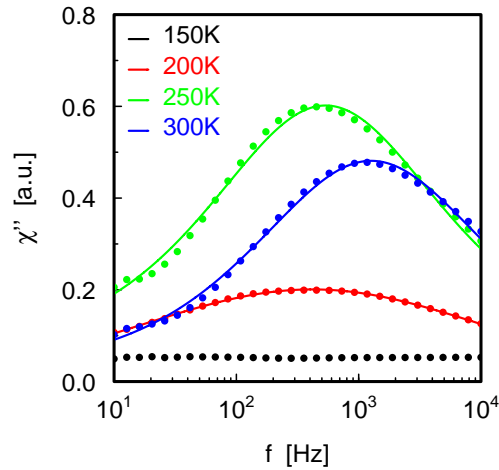


Abbildung 4.11: Imaginärteil der Nullfeld-Suszeptibilität der Probe NRB79 zu 4 verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien stellen einen Fit der Messpunkte mit Gl. 2.62 dar.

im Zusammenhang mit der Wechselfeldsuszeptibilität ein Magnetfeld angegeben, so bezeichnet dies stets die Stärke des zeitlich invarianten dc-Feldes, welches dem ac-Feld überlagert ist. Das komplexe, frequenzabhängige magnetische Moment  $m$  der Probe wurde im Bereich von 10-10000 Hz temperaturabhängig bestimmt. Unter Kenntnis der Amplitude des Wechselfeldes am Probenort  $H_0$  und des Probenvolumens  $V$  kann die Wechselfeldsuszeptibilität

$$\chi(f, T) = \frac{m}{H_0 V} \quad (4.1)$$

berechnet werden. Die so erhaltene frequenz- und temperaturabhängige Suszeptibilität wird im Rahmen dieser Arbeit meist als Farbflächendiagramm abgebildet.

In Abb. 4.11 ist beispielhaft der Imaginärteil der Suszeptibilität von Probe NRB79 zu 4 verschiedenen Temperaturen aufgetragen. In der Grafik 4.12 ist das Farbflächendiagramm der kompletten Messreihe an dieser Probe dargestellt. Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität wurden mit Hilfe des Cole-Cole-Modells (Gl. 2.60) angefitet (siehe die durchgezogenen Linien in Abb. 4.11).

Diese Messungen ermöglichen die Bestimmung der superparamagnetischen Relaxationsfrequenzen der Fluide. Unter Annahme einer konkreten Geometrie der magnetischen Partikel (Nanostäbe mit Durchmesser  $d$ ) kann mit der in Abschnitt (2.10) hergeleiteten Beziehung (Gl. 2.53) der Aspekt der Nanostäbe aus Messungen der Nullfeld-Suszeptibilität ermittelt werden.

$$f_B = \frac{k_B T}{6\pi \eta V \delta_n}. \quad (4.2)$$

Führt man diese Messungen bei verschiedenen starken, überlagerten dc-Feldern aus, so können Volumen und Aspekt der Nanostäbe getrennt voneinander bestimmt werden (siehe Abschnitt 2.10.2).

Mithilfe der vorgestellten Messmethoden ist eine weitgehende Charakterisierung der magnetischen Nanostäbe möglich. Nun wird im Folgenden der Einfluss der dispergierten Partikel auf die rheologischen Eigenschaften der Ferrofluide untersucht. Neben der Bestimmung der Viskosität der Fluide, welche zur Beschreibung der Brownschen Relaxationsfrequenzen

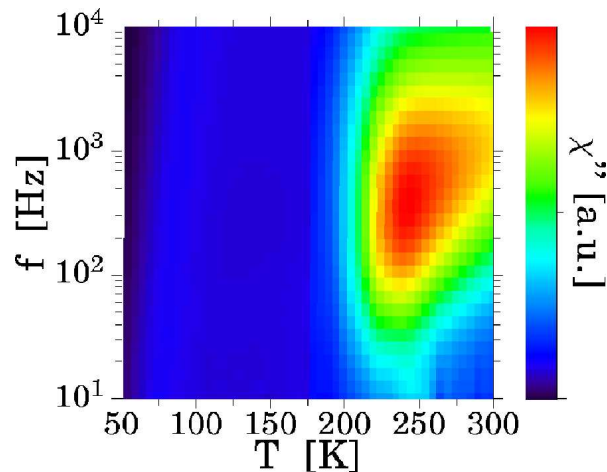


Abbildung 4.12: Farbflächendiagramm des Imaginärteils der Nullfeld-Suszeptibilität von Probe NRB79 (siehe Abb. 4.11).

erforderlich ist (siehe 4.2), interessiert besonders der Einfluss einer makroskopischen Magnetisierung der Fluide auf ihr rheologisches Verhalten. Die Bestimmung des Magnetoviskosen Effektes, also die Abhängigkeit der Viskosität der Fluide von einem angelegten Magnetfeld, stellt die Verbindung zu den in der Einleitung vorgestellten Zielen dieser Arbeit dar.

## 4.4 Rheologie

Zur Bestimmung der viskosen und magnetoviskosen Eigenschaften der Proben wurden Messungen der feldabhängigen sowie der scherraten- bzw. frequenzabhängigen Viskosität durchgeführt. Messungen der scherratenabhängigen Viskosität wurden mit einem RheoStress 600 Rotational Rheometer der Firma HAAKE in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Christian Wagner durchgeführt. Hierbei wurde eine Kegel-Platte Geometrie mit einem Winkel von  $\alpha = 0.5^\circ = 8.7 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$  und einem Durchmesser von  $r = 40 \text{ mm}$  verwendet (Skizze siehe Abb. 4.13). Diese Geometrie  $\alpha \ll 1$  bedingt bei einer Rotationsgeschwindigkeit  $\omega$  eine

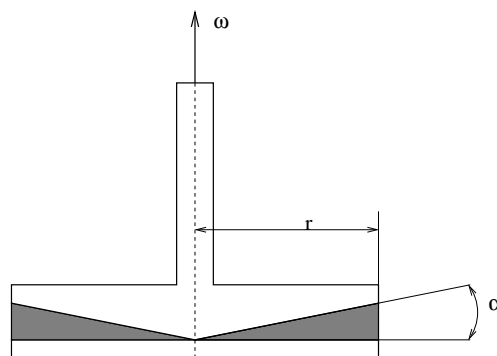


Abbildung 4.13: Geometrie der Kegel-Platte-Anordnung

konstante vertikale Scherrate  $\dot{\gamma}$  im Spalt von

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha} \left( 1 - \frac{2\alpha}{3} \right) \simeq \frac{\omega}{\alpha}. \quad (4.3)$$

Diese Messungen ermöglichen die Bestimmung der Viskosität  $\eta_0$  der verwendeten Fluide ohne angelegtes Magnetfeld.

Messungen der frequenz- und magnetfeldabhängigen Viskosität wurden am Institut für dynamische Materialprüfung (IdM) von Herrn Pechold in Ulm mittels eines Piezo Axial Vibrator (PAV) Systems durchgeführt. Aufgrund der geringen Probenmenge und des hohen Dampfdrucks des Trägerfluids war es nicht möglich, eine Bestimmung des magnetoviskosen Effektes mit üblichen Rheometern vorzunehmen. Probenmengen von über 20 ml konzentrierten Fluides und Messzeiten von mehreren Stunden bis Tagen erfordern neben effektiveren Synthesemethoden ein Fluid auf Basis niedrigviskoser Silikonöle mit geringem Dampfdruck, um über die gesamte Messung eine konstante Probenzusammensetzung ohne Verdampfen des Lösemittels zu garantieren.

Das verwendete PAV-Viskosimeter macht es möglich, Probenmengen von wenigen ml in einer abgeschlossenen Kavität zu untersuchen. Die Erzeugung eines Magnetfeldes am Probenort wurde durch das Aufsetzen einer Kupferspule mit Eisenkern auf den Messkopf erreicht (siehe Skizze 4.14). Damit ist es möglich, das Probenvolumen mit einem Magnetfeld zu durchsetzen. Die Homogenität dieses Feldes und dessen genaue Stärke am Probenort können nicht direkt bestimmt werden. Die stromabhängige Feldstärke am Probenort wurde in Abwesenheit des Messkopfes bestimmt. Nach Aufsetzen auf den Messkopf konnte das gewünschte Feld durch Einstellen des zuvor ermittelten Stromes erzeugt werden.

Das Gerät basiert auf dem Prinzip des dynamischen *squeeze-flows*. Hierbei wird die Probe in einem Spalt (Durchmesser 20 mm, Höhe ca.  $5 \mu\text{m}$ ) eingeschlossen und über die piezotriebene Bodenplatte in Schwingung (Amplitude 5 nm) versetzt (Skizze siehe Abb. 4.14).

Durch Messung der angeregten Axialschwingung ist die komplexe Federkonstante der An-

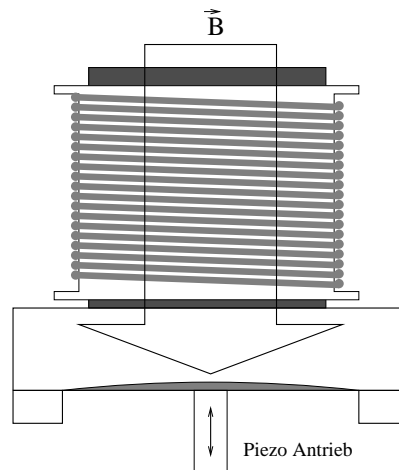


Abbildung 4.14: Skizze des PAV-Systems.

ordnung mit und ohne Probe bestimmbar. Durch Quotientenbildung kann hieraus die komplexe frequenzabhängige Viskosität der Probe ermittelt werden. Unter der Verwendung der empirischen Cox-Merz Regel (siehe [59]) kann die so gemessene Frequenzabhängigkeit

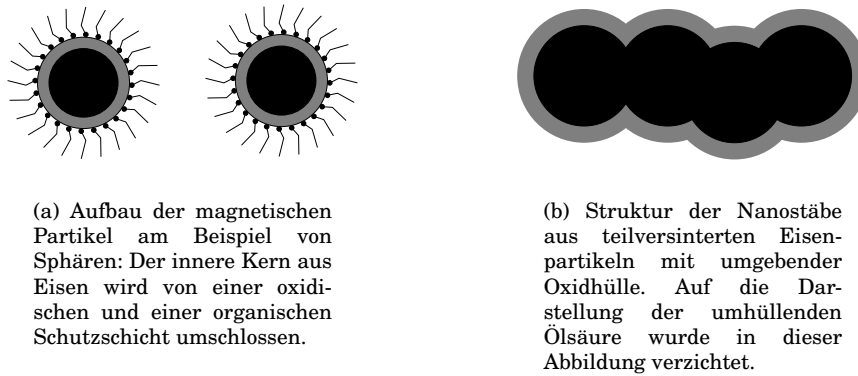


Abbildung 4.15: Komplexe Geometrie der dispergierten Nanopartikel

der Viskosität mit deren Scherratenabhängigkeit verglichen werden. Die Cox-Merz Regel vergleicht die mittels konstanter sowie oszillatorischer Untersuchungen ermittelten Viskositäten. Die klassische Cox-Merz Regel postuliert die Gleichheit der bei konstanter Scherrate ermittelten Viskositäten  $\eta(\dot{\gamma})$  mit den in oszillatorischen Experimenten bestimmten, kreisfrequenzabhängigen Werten  $\eta(\omega)$  unter der Bedingung  $\dot{\gamma} = \omega$ . Untersuchungen an Ferrofluiden [60] sowie Suspensionen faserförmiger Partikel [61] zeigen, dass diese Regel in dieser Rigorosität nicht generell gültig ist, bestätigen aber deren allgemeine Aussage eines einfachen Zusammenhangs der so erhaltenen Viskositäten durch Formulierung generalisierter Cox-Merz Regeln. In der vorliegenden Arbeit wird keinerlei zahlenmäßiger Vergleich der mittels dieser verschiedenen Verfahren erhaltenen Viskositäten angestrebt. Ziel der Vergleiche ist zu zeigen, dass Nanostab-Ferrofluide im Gegensatz zu konventionellen, konzentrierten Ferrofluiden nicht über eine scherratenabhängige Partikel-Länge verfügen. Darum wird im Fortgang der Arbeit keine Umrechnung der gemessenen Viskositäten erfolgen. Werden scherratenabhängige Viskositäten mit frequenzabhängigen verglichen, so werden beide separat gekennzeichnet.

## 4.5 Volumen der Nanostäbe

Rückschlüsse über die Morphologie der Nanostäbe erhält man aus der Bestimmung von Aspekt und Volumen. Wichtig ist jedoch die Unterscheidung der durch die verschiedenen Methoden zugänglichen Informationen zu diesen Größen. Erhält man durch XRD lediglich Aussagen über das Volumen der kohärent streuenden Kristallbereiche, so ist mittels TEM hauptsächlich der Kontrast zwischen metallisch/metalloxischem Partikelkern und der amorphen Kohlenstoffunterlage zugänglich. Magnetometrische Untersuchungen liefern abhängig von der verwendeten Methode ebenfalls unterschiedliche Aussagen über die Partikelvolumina. Sind Magnetisierungsmessungen an Superparamagneten sensitiv für den magnetischen Kern der Partikel  $V_{mag}$ , so wird bei Bestimmung der Brownschen Relaxation das hydrodynamische Volumen  $V_{hyd}$  der Partikel zugänglich. Aufgrund der komplexen Struktur der Partikel (in Abb. 4.15(a) für Sphären dargestellt) aus Eisen-Kern mit oxidischer sowie organischer Hülle und der Stangenbildung durch Sinterhalsbildung (siehe Abb. 4.15(b)) kann keine einfache Beziehung zwischen den messbaren Volumina hergestellt werden. Der mittels TEM zu ermittelnde Durchmesser misst den Eisenkern mit Oxidschicht. Die umhüllende

Ölsäureschicht ist im TEM nicht sichtbar, mindert aber durch ihre Anwesenheit den Kontrast, so dass keine quantitative Aussage über den Durchmesser des Eisenkerns und die Dicke der Oxidhülle möglich ist. Diese Trennung könnte durch Vergleich von TEM und XRD Auswertungen erfolgen, da mittels XRD der Radius des kristallinen Eisen-Kernes zugänglich ist.

Durch magnetometrische Bestimmung der Brownschen Relaxation ist direkt nur der hydrodynamische Radius  $V_{hyd}$  messbar. Magnetisierungsmessungen liefern das absolute magnetische Moment  $m$  eines superparamagnetischen Partikels. Der darin enthaltene Anteil der Oxidschicht kann nicht quantifiziert werden. Unter Vernachlässigung dieses Anteiles und der Annahme, dass der magnetische Partikelkern homogen über die Sättigungsmagnetisierung von Eisen  $M_s = 1750 \text{ kA/m}$  verfügt, kann jedoch eine untere Schranke des Volumens  $V_{mag}$  berechnet werden.

$$V_{mag} = \frac{m}{M_s} \quad (4.4)$$

Im Falle des hydrodynamischen Volumens  $V_{hyd}$  muss die Dicke der umhüllenden Ölsäureschicht berücksichtigt werden, deren Dicke in der Literatur mit 1-2 nm [16, 62, 63, 64] angegeben wird. Unter der Annahme eines realistischen Wertes für den Kerndurchmessers von 8 nm und einer Dicke der Ölsäureschicht von 2 nm ergibt sich im Falle sphärischer Partikel ein Verhältnis von magnetischem Volumen  $V_{mag}$  (Eisen plus Eisenoxid) zum hydrodynamischen Volumen  $V_{hyd}$  von 0.3. Für zylindrische oder ellipsoide Partikel mit großem Aspekt ( $n \gg 1$ ) erhält man ein Verhältnis von 0.44. Für Nanostäbe kann also davon ausgegangen werden, dass ihr hydrodynamisches Volumen  $V_{hyd}$  um einen Faktor von 2 – 3 über dem der magnetischen Phase  $V_{mag}$  liegt.



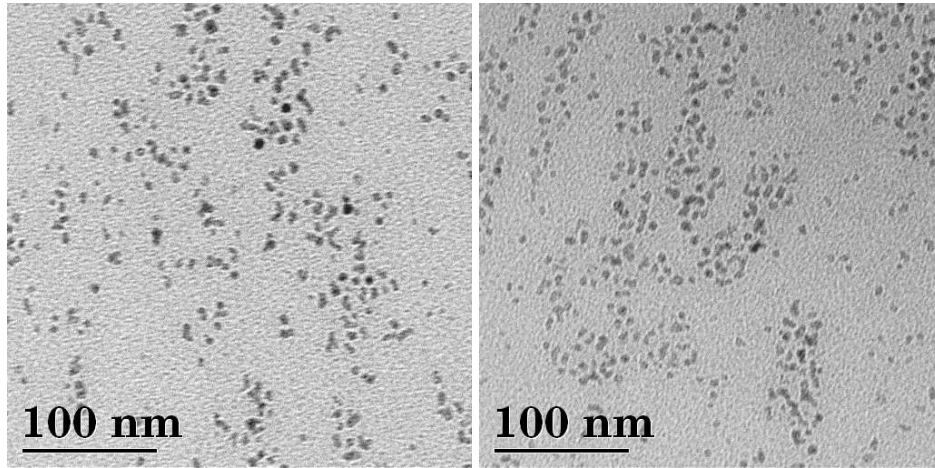
## Kapitel 5

# Ergebnisse und Diskussion

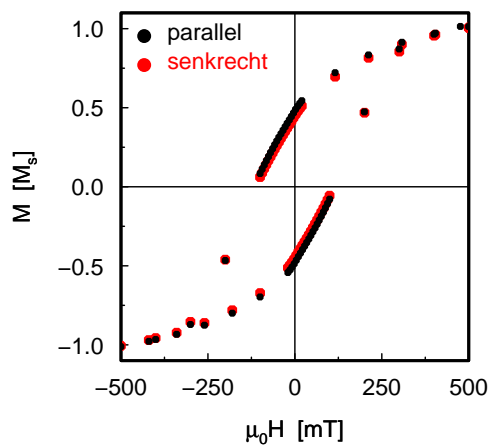
Wie im vorhergegangenen Kapitel gezeigt, führen die Standardmethoden XRD, TEM und Magnetisierungsmessungen zu keiner ausreichenden Charakterisierung der Nanostäbe. Mittels TEM-Bildern kann deren Existenz in den Proben gezeigt werden. Messungen der Remanenz von im Feld eingefrorenen Ferrofluiden erlauben neben dem Existenzbeweis eine Abschätzung des relativen Anteils der Nanostäbe am gesamten magnetischen Material der Probe. Die nähere Untersuchung der Nanostäbe musste mittels selektiver Verfahren erfolgen. Hierzu ausgenutzt wurde die starke Aspektabhängigkeit des Relaxationsverhaltens der Nanostäbe in Anwesenheit magnetischer Wechselfelder. Mit deren Hilfe ist eine umfassende Charakterisierung der magnetischen Nanostäbe möglich. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Charakterisierungen gezeigt. Begleitend sind die Ergebnisse der Standardmethoden aufgeführt, um durch direkten Vergleich die Konsistenz der durchgeführten Charakterisierungen zu zeigen.

### 5.1 Nachweis der Nanostäbe

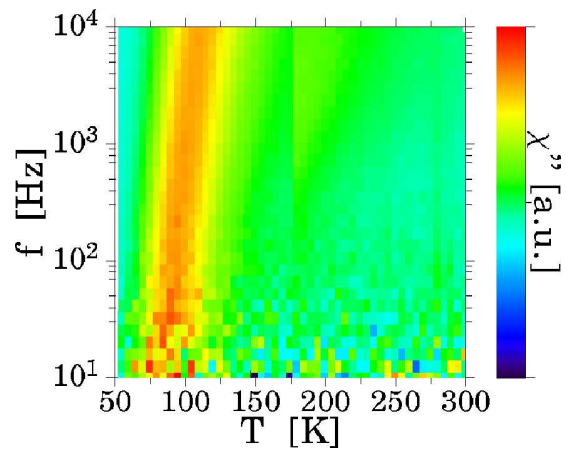
Wie in Abschnitt 2.10 gezeigt, führt eine Abweichung der nanokristallinen Fe-Partikel von der sphärischen Form zu einer drastischen Veränderung des Relaxationsverhaltens. Im Rahmen der Synthese hergestellte sphärische Partikel relaxieren durch Ummagnetisierung in Richtung eines angelegten Feldes (Néelsche Relaxation); Schon Dimere solcher Partikel sind jedoch magnetisch hart und können nur durch mechanische Rotation der Partikel in Feldrichtung relaxieren (Brownsche Relaxation). Dieser Wechsel des Relaxationsmechanismus wurde ausgenutzt, um in gefrorenen Fluiden den Anteil der Nanostäbe zu bestimmen. Mittels Messung der temperatur- und frequenzabhängigen Suszeptibilität der Fluide in magnetischen Wechselfeldern kann dieser Wechsel des Relaxationsmechanismus deutlich gezeigt werden (siehe 4.3.5). Nachfolgend werden die Untersuchungen zweier stark unterschiedlicher Proben gezeigt. Die erste Probe NRB69 (Abbildung 5.1) besteht aus sehr kleinen Kristalliten mit keiner oder geringer Formanisotropie. Die zweite Probe NRB61 (Abbildung 5.2) enthält einen signifikanten Anteil im TEM sichtbarer, hartmagnetischer Nanostäbe. Dieser Befund (Abb. 5.1(a), 5.2(a)) lässt sich durch magnetometrische Messungen der Remanenz gefrorener Ferrofluide (Abb. 5.1(b), 5.1(b)) sowie der Wechselfeld-Suszeptibilität (Abb. 5.1, 5.2(c)) quantifizieren.



(a) TEM-Hellfeldabbildung NRB69: Kleine Partikel ohne ausgeprägte Formanisotropie.



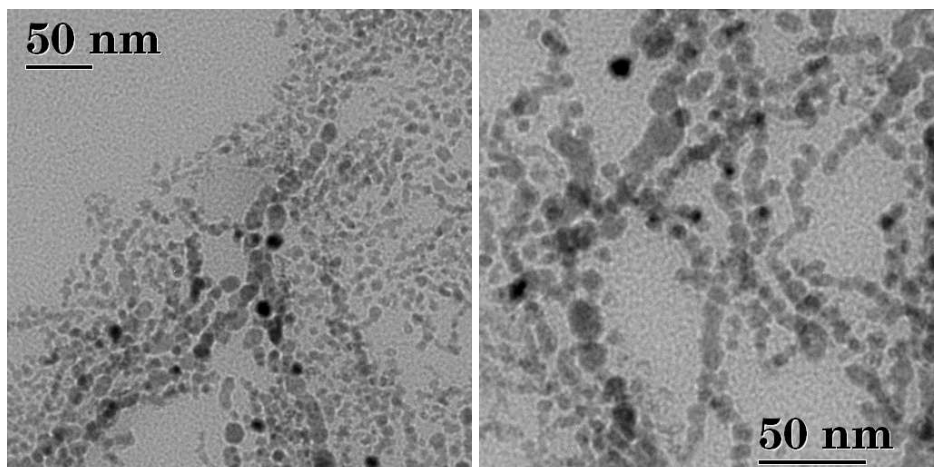
(b)  $M(H)$  Messungen des im Feld  $\mu_0 H_{align} = 10 \text{ mT}$  eingefrorenen Fluides ( $T \sim 170 \text{ K}$ ) zeigen keine Richtungsabhängigkeit des magnetischen Verhaltens.



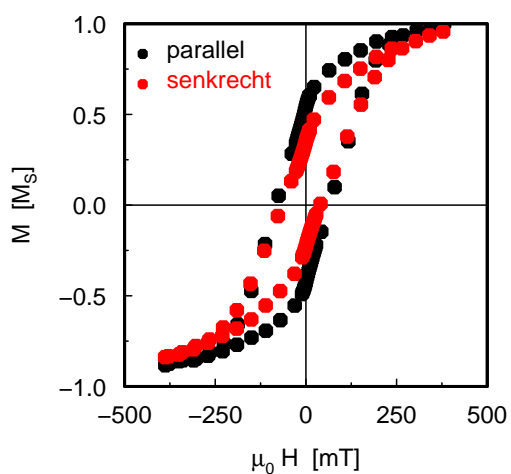
(c) Imaginärteil  $\chi''$  der ac-Suszeptibilität lässt lediglich einen Relaxationspeak der Néelschen Relaxation bei ca.  $50 - 100 \text{ K}$  erkennen ( $T_{melt} \sim 182 \text{ K}$ ).

Abbildung 5.1: Probe NRB69 ohne messbare Anteile an Nanostäben.

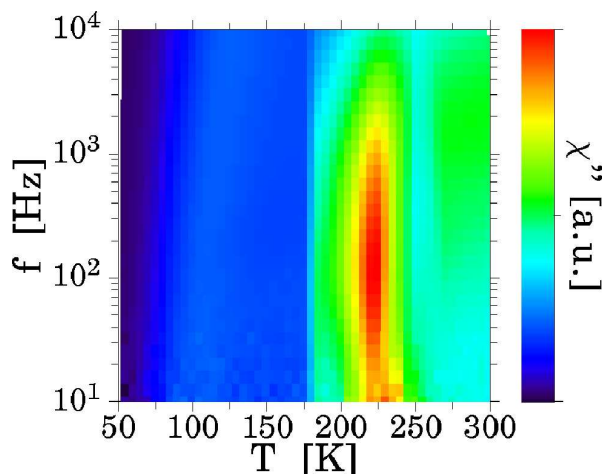




(a) TEM-Hellfeldabbildungen zeigen Existenz linearer Strukturen (Nanostäbe) in Probe NRB61.



(b)  $m(H)$  Messungen des im Feld  $\mu_0 H_{align} = 10 \text{ mT}$  eingefrorenen Fluides ( $T \sim 170 \text{ K}$ ) zeigen deutliche Einfluss der Ausrichtung der Nanostäbe durch  $\mu_0 H_{align}$ . Bei Messungen senkrecht zur Vorzugsrichtung der Nanostäbe erhält man einen reduzierten Wert der Remanenz.



(c) Der Imaginärteil der ac-Suszeptibilität zeigt einen Relaxationspeak der Brownschen Relaxation bei ca.  $220 \text{ K}$  ( $T_{melt} \sim 182 \text{ K}$ ).

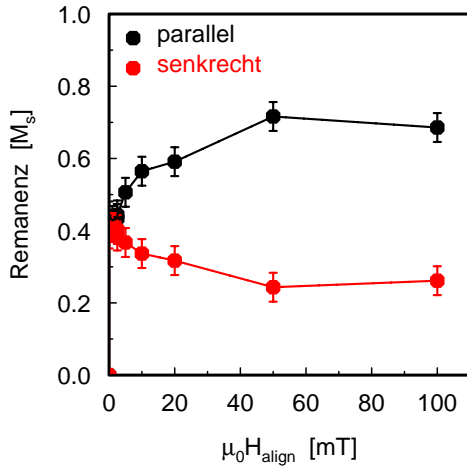
Abbildung 5.2: Nachweis der Nanostäbe in Probe NRB61

Probe NRB69 (Abb. 5.1) weist in den TEM-Bildern (Abb. 5.1(a)) keine ausgeprägte Formanisotropie der Partikel auf. Auch lässt sich durch Einfrieren im Feld keine Vorzugsrichtung aufprägen (Abb. 5.1(b)). In Abb. 5.1(c) ist nur ein Signal der Néelschen Relaxation bei tiefen Temperaturen zu sehen. Aus der in Abb. 5.1(b) zu erkennenden Hysterese ist auf einen deutlichen Anteil ferromagnetischer Partikel zu schließen. Aus den TEM-Abbildungen kann von einem Anteil von Dimeren und Trimeren ausgegangen werden. Deren Brownsche Relaxationsfrequenz ist wegen der geringen Partikelgröße und der fehlenden Stangenform jedoch oberhalb des, mittels ac-Suszeptibilität zugänglichen Frequenzbereiches zu erwarten (siehe Berechnungen in Abschnitt 2.10).

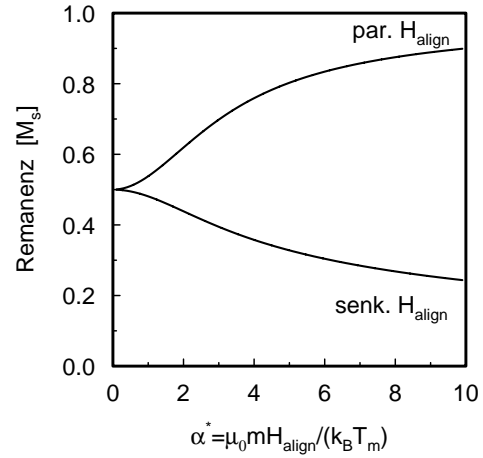
Probe NRB61 (Abb. 5.2) zeigt im TEM-Bild 5.2(a) deutlich größere, zusammenhängende und lineare Strukturen. Diese lassen sich im Magnetfeld ausrichten und zeigen nach Einfrieren eine richtungsabhängige Remanenz 5.2(b). Auch bei Messungen der ac-Suszeptibilität erhält man ein deutliches Signal der Brownschen Relaxation bei den für Nanostäbe erwarteten Frequenzen 5.2(c). Eine genauere Analyse des Frequenzspektrums ist für diese Probe nicht möglich. Ein Anteil überschüssiger (d.h. nicht permanent als Surfactant mit der Partikeloberfläche verhafteter) Ölsäure verursacht nahe 260 K einen Einbruch der Suszeptibilität, sodass die temperaturabhängige Relaxationsfrequenz nicht mit genügender Qualität bestimmbar ist. In folgenden Versuchen wurde vor Beginn der magnetischen Messungen der Anteil überschüssiger Ölsäure abgetrennt (Verfahren siehe 3.6).

Aus der Bestimmung der Remanenzen der gefrorenen Fluide lässt sich jedoch der relative Anteil der Nanostäbe am magnetischen Material abschätzen. Durch Vergleich der gemessenen Remanenz parallel zur Vorzugsrichtung mit dem theoretisch erwarteten Verlauf erhält man einen relativen Anteil der Nanostäbe von ca.  $0.65 \pm 0.1$ . In Abb 5.3 ist sowohl der experimentell ermittelte (Abb. 5.3(a)) als auch der theoretisch erwartete Verlauf der Remanenz (Abb. 5.3(b)) im Feld eingefrorener Nanostab-Ferrofluide abgebildet.

Mittels dieses Messverfahrens lassen sich neben dem Existenznachweis der Nanostäbe deren relativer Anteil am magnetischen Material bestimmen. Darüber hinausgehende Ergebnisse hinsichtlich der genaueren Partikelmorphologie sind jedoch nur aus Messungen der ac-Suszeptibilität zu erwarten. Dieses Verfahren ermöglicht neben der Selektion hinsichtlich des Relaxationsmechanismen eine quantitative Analyse der Abhängigkeit der Relaxationsfrequenzen von Volumen und Aspekt der Partikel.



(a) Nanostab-Ferrofluid: Experimentell bestimmter Verlauf der Remanenz parallel und senkrecht zur, durch das Einfrieren im Feld  $\mu_0 H_{align}$  aufgeprägten Vorzugsrichtung



(b) Theoretisch erwarteter Verlauf der Remanenz von im Feld eingefrorenen Nanostab-Ferrofluiden.

Abbildung 5.3: Experimentell bestimmter und theoretisch erwarteter Verlauf der Remanenz im Feld eingefrorener Nanostab-Ferrofluide.

## 5.2 Quantitative Bestimmung von $\delta_n V$

Zur quantitativen Bestimmung der Größe und des Aspektes der Nanostäbe können die Messungen der ac-Suszeptibilität herangezogen werden. Messungen ohne dc-Feld ermöglichen jedoch nicht die separate Bestimmung von Größe und Aspekt. Vielmehr erhält man ein Produkt aus Volumen  $V_{hyd}$  (zur Definition siehe 4.5) und einem aspektabhängigen Korrekturfaktor  $\delta_n$  (siehe Abschnitt 2.10). Unter Kenntnis des Volumens  $V_{hyd}$  lässt sich daraus der Aspekt der Partikel berechnen. Aus TEM-Abbildungen kann unter der Annahme einer sphärischen Form eine Abschätzung des Primärpartikelvolumens  $V_0$  erfolgen. Unter Annahme einer linearen Kettenstruktur ergibt sich das Partikelvolumen  $V_{hyd} = n V_0$  und der Aspekt  $n$  kann als einzig freier Parameter bestimmt werden.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Charakterisierung der Probe NRB79 abgebildet. Abbildung 5.4 zeigt TEM-Aufnahmen dieser Probe. In Abb. 5.5 ist der Imaginärteil der ac-Suszeptibilitätsmessungen in Falschfarbendarstellung gezeigt. Die Schmelztemperatur  $T_{melt} = 183$  K von Heptan wird durch die weiße, vertikale Linie gekennzeichnet. Die schwarzen Punkte kennzeichnen das Maximum des Imaginärteils bei konstanter Temperatur. Diese wurden durch anfitzen des Frequenzganges des Imaginärteils der Suszeptibilität mit dem Modell von Cole-Cole bestimmt (Gl. 2.62).

$$\chi''(\omega) = \frac{\chi_0}{2} \left( \frac{\sin\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)}{\cosh(\beta \ln(\omega\tau_{CC})) + \cos\left(\frac{\pi\beta}{2}\right)} \right). \quad (5.1)$$

Als Linien sind die berechneten Lagen der Brownschen Relaxationsfrequenzen  $f_B$  für

Nanostäbe mit dem abgeschätzten hydrodynamischen Durchmesser  $V_{hydr}$  von 11 nm für verschiedene Aspekte  $n$  eingezeichnet (Gl. 2.53).

$$f_B = \frac{k_B T}{6\pi \eta V_{hydr} \delta_n}. \quad (5.2)$$

Der Wert des Durchmessers von 11 nm stellt eine Abschätzung aus TEM-Abbildungen dar und ergibt sich aus der Annahme eines im TEM sichtbaren Kernes mit Durchmesser 8 nm (für einen Vergleich siehe Abb. 5.4 links) welcher mit einer 1.5 nm dicken Surfactantschicht bedeckt ist. Die Viskosität des Ferrofluides wird mit der reinen Heptans gleichgesetzt, ohne den Einfluss der Ölsäure sowie der magnetischen Partikel auf Viskosität und Schmelzpunkt zu berücksichtigen. Aufgrund der geringen Probemenge war eine getrennte Bestimmung der Viskosität nicht möglich. Man erkennt jedoch eine gute Übereinstimmung der theoretischen Kurven mit den Messdaten.

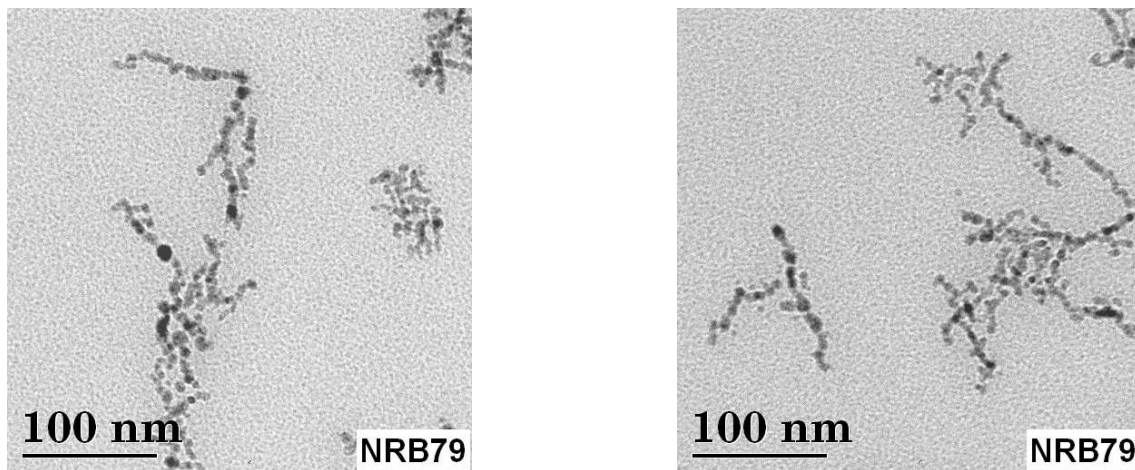


Abbildung 5.4: TEM-Hellfeldabbildungen der Probe NRB79.

Unter den angegebenen Vereinfachungen ist es sicher nicht möglich einen genauen Aspekt bzw. dessen Verteilung zu ermitteln. Es ist jedoch deutlich zu sehen, dass Nanostäbe mit einem Aspekt von 15-20 das Verhalten dominieren. Dieser Wert steht durchaus in guter Übereinstimmung mit den TEM-Aufnahmen in Abb. 5.4. Aus der Übereinstimmung der gemessenen Maxima mit dem theoretischen Temperaturverlauf in Abb. 5.5 ist zu entnehmen, dass hier Nanostäbe konstanter Länge (konstanter Aspekt) vorliegen. Eine Änderung der Länge der Partikel durch Zerbrechen oder Auflösung dynamischer Agglomerate würde zu einer deutlichen Abweichung von dem berechneten Kurvenverlauf führen (siehe Abschnitt 5.4). Nach [13] ist für dynamische kettenförmige Agglomerate eine stetige Abnahme der Kettenlänge mit steigender Temperatur zu erwarten. Im nächsten Abschnitt wird die komplexe Suszeptibilität in Anwesenheit eines konstanten (dc) Feldes und des ac-Wechselfeldes bestimmt. Dieses Messverfahren ermöglicht die separate Bestimmung von Aspekt  $n$  und Volumen  $V$  der Nanostäbe ohne Verwendung eines mittels TEM ermittelten Schätzwertes für den Partikeldurchmesser.

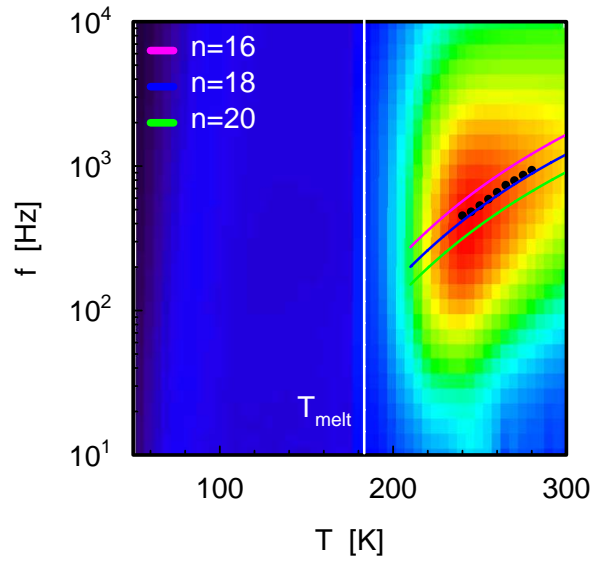


Abbildung 5.5: Temperaturabhängige Relaxationsfrequenz der Probe NRB79 (●) sowie deren theoretischer Verlauf für Nanostäbe mit Durchmesser 11 nm und Aspekt  $n$ .

### 5.3 Eindeutige Bestimmung von Volumen $V$ und Aspekt $n$ der Nanostäbe

Zur eindeutigen Bestimmung von Volumen und Aspekt der Nanostäbe mittels Magnetometrie wurden Messungen der ac-Suszeptibilität unter Einfluss eines überlagerten dc-Feldes  $H_{dc}$  durchgeführt (siehe Abschnitt 2.10.2). Aus der Variation der Brownschen Relaxationsfrequenz mit diesem überlagerten dc-Feld können beide Größen separat bestimmt werden.

$$\frac{f(H_{dc})}{f_0} = \frac{L(\xi)}{\xi - 2L(\xi) - \xi L^2(\xi)} \quad (5.3)$$

$$L(\xi) = \frac{1}{\tanh(\xi)} - \frac{1}{\xi} \quad (5.4)$$

$$\xi = \frac{\mu_0 M_s V_{mag} H_{dc}}{k_B T}$$

$$f_0 = \frac{k_B T}{6\pi \eta V_{hyd} \delta_n} \quad (5.5)$$

$$f(H_{dc}) = f_0 (\xi - 1) \text{ für } \xi \gg 1 \quad (5.6)$$

$$= -f_0 + \frac{M_s}{6\pi \eta \delta_n} \frac{V_{mag}}{V_{hyd}} \mu_0 H_{dc}. \quad (5.7)$$

$$\frac{V_{mag}}{V_{hyd}} \sim \frac{1}{2} - \frac{1}{3}$$

In Vorversuchen hat sich gezeigt dass, wie theoretisch erwartet, die Amplitude des Suszeptibilitätssignals mit steigendem dc-Feld sinkt [34]:

$$\chi'' \sim \frac{L(\xi)}{\xi}, \quad (5.8)$$

$$\xi = \frac{\mu_0 M_s V H_{dc}}{k_B T}.$$

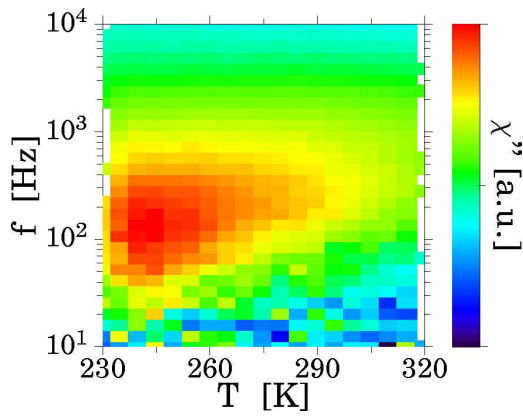
Da  $L(\xi)$  mit steigendem  $\xi$  gegen Eins strebt, sinkt die Amplitude des Imaginärteils der Suszeptibilität für grosse  $\xi$  mit  $1/H_{dc}$  ab. Um trotzdem noch ausreichendes Signal zu erhalten wurden 20 identisch hergestellte Proben zu einer Sammelprobe vereint und anschliessend konzentriert. In den Abbildungen (5.6) ist der gemessene Imaginärteil  $\chi''$  der ac-Suszeptibilität der Probe SP4K für verschiedene überlagerte dc-Felder gegen Temperatur und Frequenz aufgetragen. Trägt man die Lage der Relaxationsfrequenz bei konstanter Temperatur gegen das überlagerte dc-Feld auf, so mündet deren Verlauf in den in Abb. 5.7 gezeigten Verlauf. Als durchgezogene Linien sind die Anpassungen der Daten mit Gl. (5.3) eingetragen. Unter der vereinfachten Annahme eines reinen Eisen-Partikels (kein Oxid-Layer) kann nun das Volumen  $V_{mag}$  (Gl. 2.54) der Partikel ermittelt werden. Ausgewertet wurde unter Zuhilfenahme der experimentell bestimmten Viskosität (Verfahren siehe 4.4)  $\eta(293\text{ K}) \sim 1.8\text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Man erhält als mittleres Volumen der magnetischen Phase  $V_{mag} = 3380 \pm 230\text{ nm}^3$ . Dies entspricht einer Kugel von  $18.6 \pm 0.4\text{ nm}$  Durchmesser. Eingesetzt in Gl. 2.53

$$f_B = \frac{k_B T}{6\pi \eta V \delta_n} \quad (5.9)$$

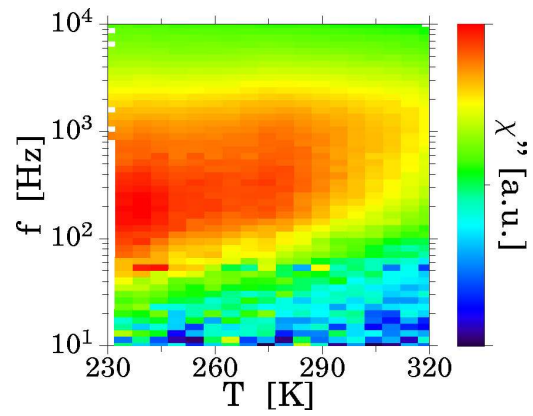
für die Brownsche Relaxationsfrequenzen bei  $B = 0\text{ T}$  erhält man den Korrekturfaktor  $\delta_n$ . Hierbei ist jedoch zu beachten, dass in die Berechnung der Brownschen Relaxation nach Gl. 5.9 das hydrodynamische Volumen  $V_{hyd}$  einzusetzen ist. Nach Abschnitt 4.5 ist dieses jedoch um einen Faktor 2 – 3 größer als das Volumen der magnetischen Phase. Berücksichtigt man dies, so erhält man einen Wert von  $\delta_n = 22 - 33$ . Berechnet man aus dem Wert von  $\delta_n$  (siehe Abb. 2.9) das Aspektverhältnis  $n$  der Nanostäbe so ergibt sich ein Wert  $n = 13 - 18$ .

Dieser Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit den zuvor gemessenen Werten. Direkte Vergleiche mit TEM-Aufnahmen sowie Messungen am gefrorenen Fluid waren für diese Probe nicht möglich. TEM-Untersuchungen der enthaltenen Einzelproben zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit den erhaltenen Werten (Abb. 5.8).

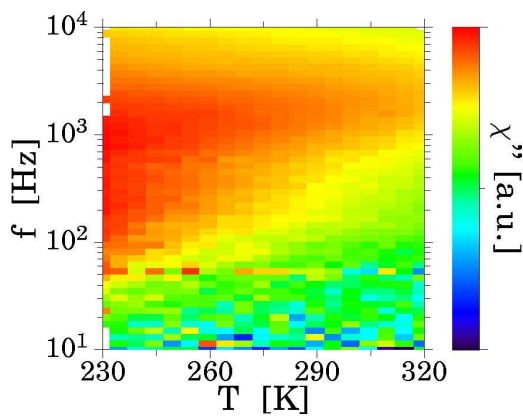
Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen gemessenen Relaxationsfrequenzen und deren, für konstante Länge berechneten theoretischem Verlauf (siehe Abb. 5.7) kann für die hergestellten Nanostäbe von einer konstanten Länge ausgegangen werden. Eine Variation der Länge sollte zu einer signifikanten Abweichung vom linearen Frequenzverhalten führen. Ein Anstieg der Kettenlänge durch Agglomeration bei Anlegen eines konstanten Feldes, wie in [13] berechnet, kann hier nicht beobachtet werden, wird im nächsten Abschnitt 5.4 aber eine wichtige Rolle spielen. Das Verhalten von den in der Literatur bekannten dynamischen linearen Strukturen [15, 1, 13] wird im Folgenden durch Messungen an einem konventionellen, konzentrierten Ferrofluid untersucht. Mit den hier gezeigten Messungen sollte es möglich sein, die Varianz der Kettenlänge mit angelegtem Feld zu zeigen.



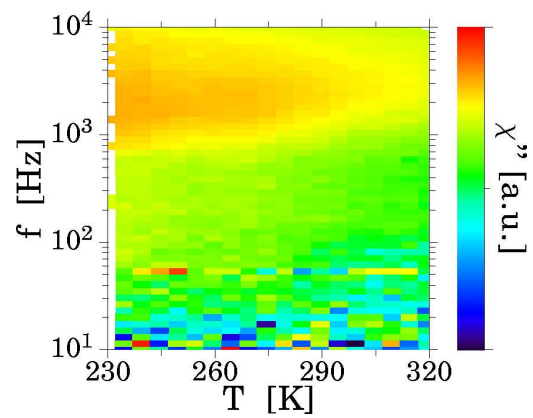
(a) Imaginärteil der ac-Suszeptibilität bei Messung ohne überlagertes dc-Feld.



(b) Imaginärteil der ac-Suszeptibilität in einem konstanten dc-Feld von  $\mu_0 H_{dc} = 1$  mT.



(c) Imaginärteil der ac-Suszeptibilität in einem konstanten dc-Feld von  $\mu_0 H_{dc} = 3$  mT.



(d) Imaginärteil der ac-Suszeptibilität in einem konstanten dc-Feld von  $\mu_0 H_{dc} = 5$  mT.

Abbildung 5.6: dc-Feld abhängige ac-Suszeptibilität der Probe SP4K

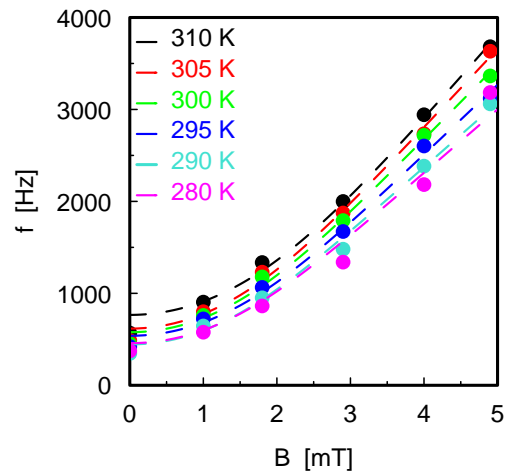


Abbildung 5.7: Auftrag der Relaxationsfrequenz der Probe sp4k gegen dc-Feld und Messtemperatur. Punkte kennzeichnen die Messwerte. Anfitzen der Daten mit Gleichung 5.3 ergibt die gestrichelten Kurven.

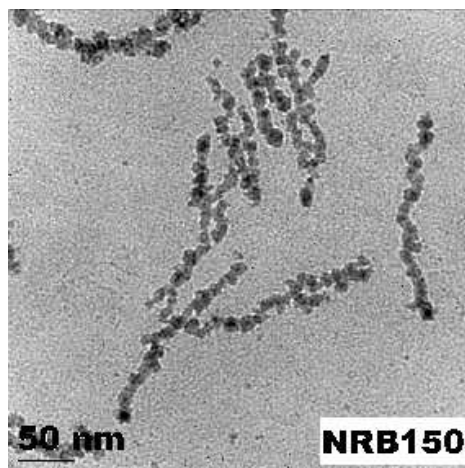


Abbildung 5.8: TEM-Aufnahme einer in der Sammelprobe SP4K enthaltenen Einzelprobe mit besonders großem Anteil homogener Nanostäbe



## 5.4 Feldabhängige Kettenlänge in konventionellen, konzentrierten Ferrofluiden

Vergleichend zu den Messungen an Nanostab-Ferrofluiden wurden TEM-Aufnahmen und Messungen der ac-Suszeptibilität an einem konventionellen Ferrofluid (APG 934) der Firma FERROFLUIDICS/FERROTEC durchgeführt<sup>1</sup>. Dieses Fluid besteht aus einer Dispersion nahezu sphärischer Magnetitpartikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 10 nm auf der Basis von Silikonöl. Die Volumenkonzentration beträgt ca. 3-4 Vol.-%. Die Viskosität bei Raumtemperatur liegt bei  $\eta \sim 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , unterhalb  $T = 242 \text{ K}$  erstarrt das Fluid.

Für Fluide ähnlicher Konzentration und Zusammensetzung wurde von der Gruppe um S. Odenbach dynamische Kettenbildung in Anwesenheit konstanter Magnetfelder gezeigt [1, 12]. Die Länge dieser dynamischen Agglomerate ist u.a. abhängig von der Temperatur sowie der Stärke des angelegten Magnetfeldes [13]. Durch Messung der ac-Suszeptibilität bei überlagerten dc-Feldern sollte diese Variation der Aggregatlänge erkennbar sein. In Abbildung 5.9 sind transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Magnetitpartikel, in Abb. 5.10 die Ergebnisse der ac-Suszeptibilitätsmessung im Nullfeld zu sehen. Man er-

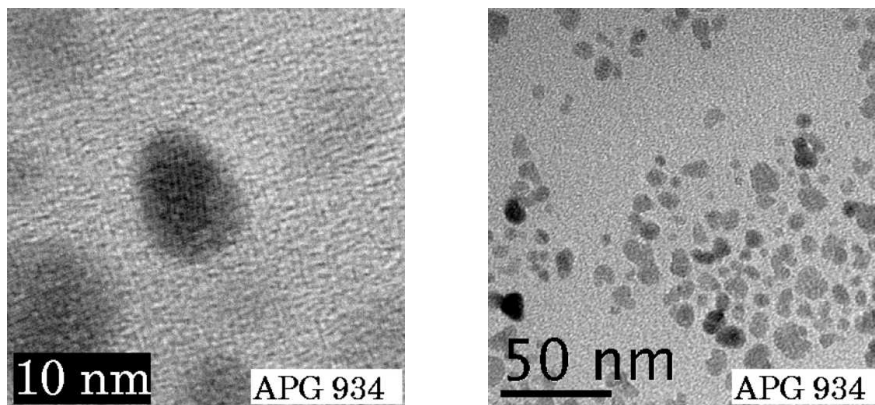


Abbildung 5.9: TEM-Hellfeldabbildungen des Ferrofluids APG934.

kennt in Abb. 5.10 die Dominanz der Néelschen Relaxation, was für Magnetitpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 10 nm zu erwarten ist [1]. Führt man nun Messungen bei überlagerten dc-Feldern durch, erscheint ein deutliches Maximum der Brownschen Relaxation oberhalb von  $T = 250 \text{ K}$ . In Abb. 5.11 ist der Imaginärteil der ac-Suszeptibilität des Fluids APG934 zu 4 ausgewählten dc-Feldern abgebildet. Trägt man die Lage der Brownschen Relaxationsfrequenz gegen das dc-Feld auf, ergibt sich folgender Graph 5.12(a). Im Gegensatz zu den Messungen an dem Nanostab-Ferrofluid (Abb. 5.12(b)) zeigt sich für hohe Felder kein linearer Zusammenhang zwischen Feld und Relaxationsfrequenz (Gl. 5.7). Der nach Gl. (5.3) erwartete Kurvenverlauf (siehe auch Abb. 2.11) tritt nicht ein. Die Frequenzzunahme stagniert mit steigendem dc-Biasfeld. Bei höheren Temperaturen durchläuft die Frequenz gar ein Maximum bei endlicher Feldstärke. Die Ursache für dieses, von den Nanostab-Ferrofluiden stark abweichende Verhalten, liegt in der Bildung dynamischer Ketten mit feldabhängiger Länge. Die mit dem Feld steigende Kettenlänge (und damit von  $\delta_n$ ) hemmt die feldabhängige Frequenzzunahme (Gl. 5.7).

<sup>1</sup>Vielen Dank an Dr. Jan Embs für die freundliche Bereitstellung dieser Probe

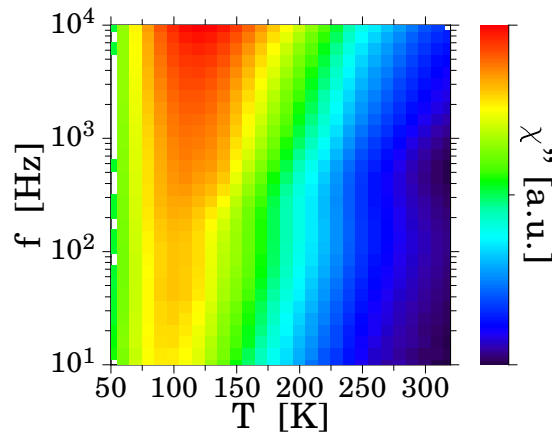


Abbildung 5.10: Imaginärteil der ac-Suszeptibilität des Fluids APG934 in Nullfeld.

Vergleicht man diese Messungen mit denen an Nanostab-Ferrofluiden, so wird deutlich, dass im Falle der Nanostab-Ferrofluide keine dynamischen, sondern starre, versinterte Ketten vorliegen, deren Länge keiner Feld- oder Temperaturabhängigkeit unterliegt. Zu beachten ist allerdings, dass die unterschiedlichen Feldbereiche der Messungen am konventionellen Fluid 20 – 200 mT und am Nanostab-Ferrofluid 1 – 5 mT keinen direkten Vergleich der Messungen zulassen. Während die Relaxation der Nanostab-Ferrofluide im Feldbereich  $H_{dc} = 1 - 5$  mT nahezu den gesamten zugänglichen Frequenzbereich des Magnetometers durchschreitet (siehe Abb. 5.7) musste bei dem konventionellen Fluid ein minimales Feld von 20 mT angelegt werden, um die dynamische Kettenbildung zu induzieren, die Grundlage des Auftretens von Brownscher Relaxation ist. Ob bei Ausdehnung des Messbereichs auch

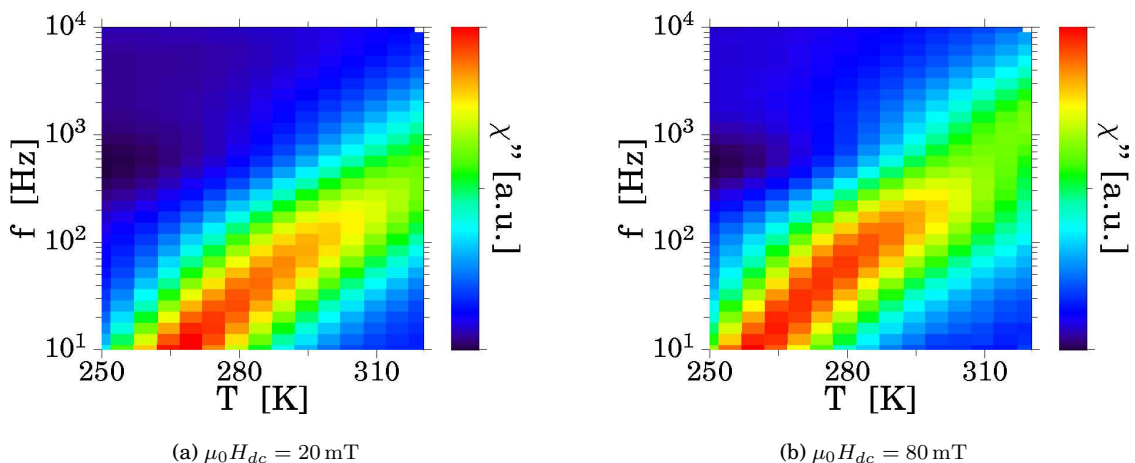


Abbildung 5.11: Imaginärteil der ac-Suszeptibilität des Fluids APG934 zu 4 verschiedenen dc-Feldern. Weitere Graphen siehe nächste Seite.

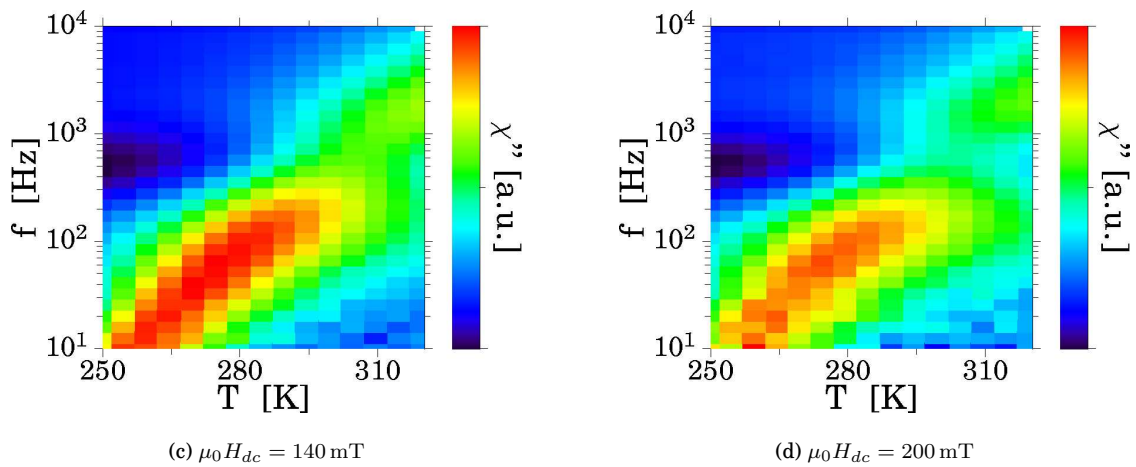
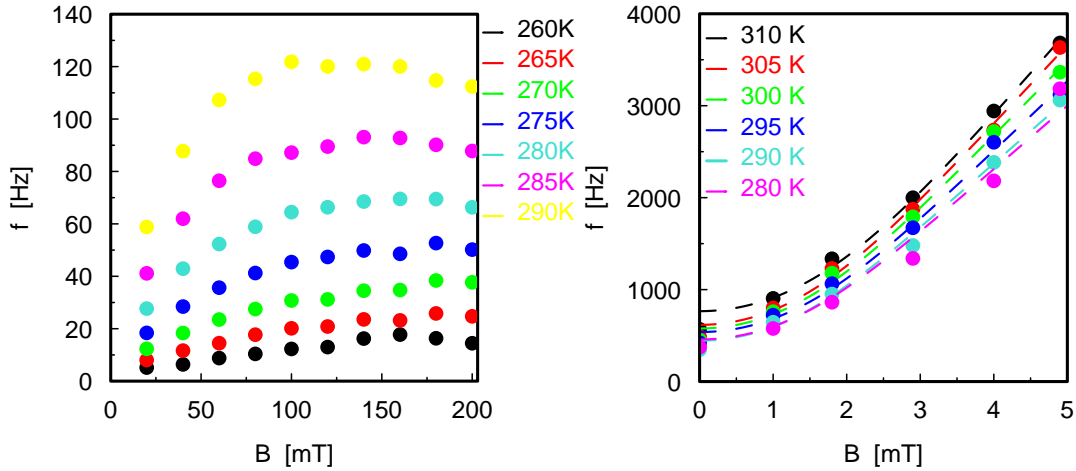


Abbildung 5.11: Imaginärteil der ac-Suszeptibilität des Fluids APG934 zu 4 verschiedenen dc-Feldern  $\mu_0 H_{dc}$ .

in Nanostab-Ferrofluiden Agglomeration der Nanostäbe auftritt kann nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund der immer noch geringen Konzentration der Fluide (einige Vol.-%) ist dieser Fall jedoch unwahrscheinlich.

Die magnetischen Eigenschaften der Nanostäbe sind mit diesen Messungen ausreichend bestimmbar und es hat sich ein deutlich abgegrenztes Verhalten der festen Stäbe zu den in der Literatur bekannten dynamischen Ketten gezeigt. Die direkte Bestimmung des Magnetoviskosen Effektes der Nanostab-Ferrofluide bildet nun den Abschluss der Untersuchungen und schlägt die Brücke zur Motivation der Arbeit. Es ist zu zeigen, dass die hergestellten Fluide über einen starken Magnetoviskosen Effekt schon bei kleinen Feldern und über einen grossen Scherratenbereich verfügen.



(a) Fluid APG934: Anfitzen der Daten mit Gleichung 5.3 ist nicht möglich.

(b) Probe sp4k: Anfitzen der Daten mit Gleichung 5.3 ergibt die gestrichelten Kurven.

Abbildung 5.12: Abhängigkeit der Lage der Relaxationsfrequenz von dc-Feld und Messtemperatur. Ein Vergleich des konventionellen Fluids APG934 mit dem Nanostab-Ferrofluid sp4k. Punkte kennzeichnen die Messwerte.

## 5.5 Direkte Bestimmung des Magnetoviskosen Effektes der Nanostäbe

Die Bestimmung des Magnetoviskosen Effektes wurde an einem Piezo-Axial-Vibrator (PAV) System des Instituts für dynamische Materialprüfung (IdM) in Ulm durchgeführt. Damit ist es möglich, Probenmengen von wenigen ml in einer abgeschlossenen Kavität zu untersuchen (siehe Abschnitt 4.4).

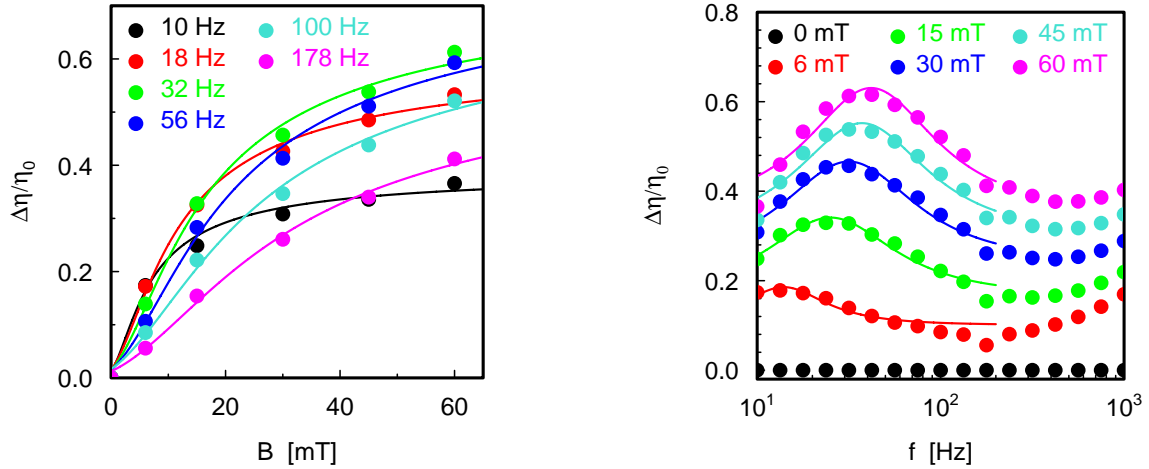
In Abb. 5.13(a) ist die feldabhängige Änderung der Viskosität der Probe SPS2 für verschiedene Anregungsfrequenzen gezeigt. In Abb. 5.13(b) sind die gleichen Daten gegen die anregende Frequenz aufgetragen.

Aus Messungen der Sättigungsmagnetisierung und unter der Annahme, dass jegliches magnetisches Material der Probe als metallisches Eisen vorliegt, ergibt sich eine Volumenkonzentration der magnetischen Phase von etwa 0.9 vol.-%. Berechnet man nach [10] die erwartete Änderung der Viskosität eines solchen Fluides, so erhält man eine Viskositätsänderung im Promillebereich. Der gemessene Effekt liegt um fast drei Größenordnungen darüber. Ursache hierfür kann nur die Stabform der magnetischen Partikel sein.

Die in Abb. 5.13(a) gezeigten Anpassung der Messdaten mittels Gl. 2.68

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = \delta_n \frac{3}{2} \frac{\phi M_s V}{k_B T} \frac{\mu_0 H L(\xi)}{2 + \xi L(\xi)} \quad (5.10)$$

ergibt die in Tabelle 5.1 aufgeführten Ergebnisse. Aus dem Argument der Langevin Funktion lässt sich das magnetische Moment der Nanostäbe und somit das Partikelvolumen berechnen (siehe hierzu 4.5). Aus dem feldunabhängigen Vorfaktor von Gl. 5.10 kann unter Kenntnis der Volumenkonzentration ( $\phi = 0.9$  vol.-%) der Korrekturfaktor  $\delta_n$  und damit der Partikelaspekt berechnet werden. In Tabelle 5.1 ist eine stetige Abnahme der Partikelgröße (siehe



(a) Magnetfeldabhängige Viskosität der Probe SPS2 gemessen für verschiedene Frequenzen. Die Linien stellen die Anpassung der Messdaten mit Gl. (2.68) dar.

(b) Magnetoviskoser Effekt gegen Frequenz der Anregung für verschiedene B-Felder (Linien: Anpassung mittels Gl. 2.62 zur Bestimmung des Maximums).

Abbildung 5.13: Magnetoviskoser Effekt der Probe SPS2 (Konzentration der magnetischen Partikel  $\phi = 0.9$  vol.-%).

Abb. 5.14) sowie ein relativ konstanter Wert für den Aspekt  $n$  zu erkennen. Diese zwei Ergebnisse stehen in Widerspruch, da eine Abnahme der Partikelgröße nur durch Zerbrechen und damit einer Aspektverringering der Nanostäbe erklärbar wäre. Die Ursache dieser Diskrepanz liegt in der Herleitung von Gl. 5.10 begründet. Hierin wird die Magnetisierung der Probe unabhängig von Frequenz bzw. Scherrate angesehen.

$$M_0 = M_s L(\xi). \quad (5.11)$$

In der Versuchsanordnung (PAV-Viskosimeter) steht jedoch das Feld senkrecht zur vorherrschenden Flußrichtung des Fluids in der Messzelle. Eine durch diesen Fluss hervorgerufene Ausrichtung der Nanostäbe in Flussrichtung würde zwangsläufig zu einer verminderten Magnetisierung der Probe führen. Der dadurch geminderte Magnetoviskose Effekt wird als fehlende Magnetisierung und — da der funktionelle Zusammenhang zwischen Feld und Ma-

Frequenz [Hz]	Volumen [(nm) <sup>3</sup> ]	äquiv. Kugel- $\varnothing$ [nm]	Korrekturfaktor $\delta_n$	Aspekt $n$
10	786	11.4	96-144	33-41
17.8	467	9.66	150-225	42-53
31.6	333	8.6	184-276	47-60
56.2	258	7.9	190-285	48-61
100	204	7.3	179-269	47-59
178	167	6.8	155-232	43-54

Tabelle 5.1: Fit- Ergebnisse der in Abb. 5.13(a) gezeigten Anpassung der Messdaten mittels Gl. 2.68.

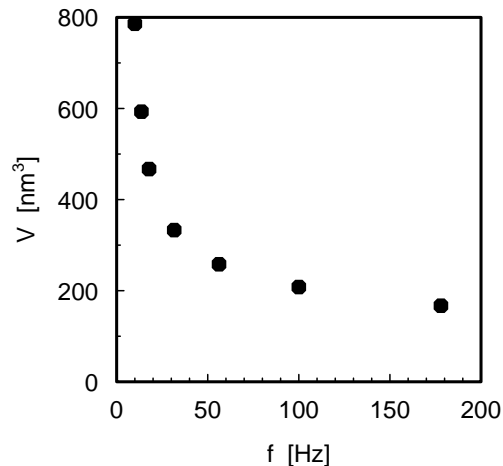
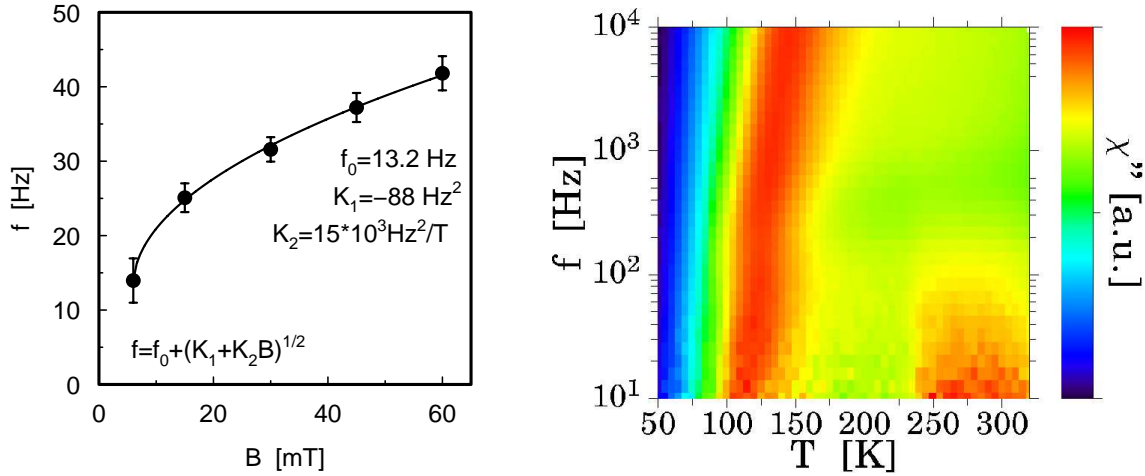


Abbildung 5.14: Abnahme des ausgewerteten Partikelvolumens mit der Anregungsfrequenz  $f$ .

gnetisierung wie in Gl. 5.11 vorgegeben ist — als fehlendes Partikelmoment bzw. -volumen interpretiert. In Abb. 5.14 ist die so erhaltene Abnahme des Partikelvolumens mit der Anregungsfrequenz abgebildet. Deutlich zu sehen ist dieser Effekt auch an der mit steigendem Feld sinkenden Anfangssteigung der Kurven in Abb. 5.13(a).

Zur Auswertung des Partikelaspektes wurde, wie in Abschnitt 4.5 begründet, berücksichtigt, dass das hydrodynamische Volumen der magnetischen Partikel die ermittelte Volumenkonzentration der magnetischen Eisen-Phase ( $\phi = 0.09\%$ ) um einen Faktor 2 – 3 übersteigt. Die angegebenen Wertebereiche für  $\delta_n$  und das Aspektverhältnis  $n$  entspringen dieser Unsicherheit. Die erhaltenen Werte sind im Vergleich zu zuvor ermittelten Daten sehr groß. Ursache hierfür könnte wiederum die zuvor erwähnte Abweichung der Magnetisierung von der Gleichgewichtsmagnetisierung ( $\dot{\gamma} = 0$ ) sein. In der Literatur wird der Einfluss einer scherratenabhängigen Magnetisierung in Arbeiten von H.W. Müller [65, 66] untersucht. Eine abschließende Klärung dieses Sachverhaltes kann in dieser Arbeit nicht erbracht werden. Es verbleiben Unsicherheiten bezüglich der Übertragbarkeit vorhandener Theorien [65, 66, 67, 22] auf den experimentellen Aufbau des PAV-Viskosimeters. Es sind neben theoretischen Untersuchungen vor allem experimentelle Überprüfungen durchzuführen. Die bisher hierzu geleistete Arbeit ist zum Zwecke der Dokumentation und als Ausgangspunkt zukünftiger Überlegungen im Anhang B.1 niedergelegt. Hierin wird auf die Beschreibung der scherraten- bzw. frequenzabhängigen Magnetisierung näher eingegangen und deren Übertragbarkeit auf das reale Experiment erörtert. Unzweifelhaft ist jedoch, dass unter den experimentellen Bedingungen des PAV-Viskosimeters von einem Absinken der Magnetisierung mit steigender Scherrate ausgegangen werden kann.

Auffällig ist auch der nichtmonotone Zusammenhang zwischen Frequenz und Stärke des magnetoviskosen Effektes. In Abbildung (5.13(b)) ist der Frequenzabhängigkeit der Viskositätsänderung für verschiedene Felder abgebildet. Das Maximum des magnetoviskosen Effektes liegt für  $B = 6 \text{ mT}$  bei ca. 14 Hz und steigt mit der Feldstärke an. Führt die Scherung des Fluides zu einer Auslenkung der Partikel aus ihrer feldparallelen „Ruhelage“ so stellt das Magnetfeld das rückstellende Moment  $|\vec{m} \times \vec{B}| = mB \sin \alpha$  dar. Für kleine Auslenkungen



(a) Frequenzlage des maximalen magnetoviskosen Effektes in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes. Die durchgezogene Linie stellt einen Fit mittels der angegebenen Funktion dar (Erläuterungen siehe Text).

(b) Imaginärteil der ac-Suszeptibilität der Probe SPS2 bei Messung ohne überlagertes dc-Feld. Das Maximum der Brownschen Relaxation liegt am Rande des Messbereichs bei ca. 10 Hz.

Abbildung 5.15: Auswertung der Frequenzabhängigkeit des Magnetoviskosen Effektes der Probe SPS2.

$\alpha$  ergibt sich eine harmonische Schwingung mit Resonanzfrequenz

$$\omega^2 = \omega_0^2 - \frac{\gamma}{4} \quad (5.12)$$

$$\omega_0^2 \sim B \quad (5.13)$$

$\omega_0$  bezeichnet die Resonanzfrequenz der ungedämpften Schwingung,  $\gamma$  die Dämpfungskonstante. In Abb. 5.15(a) ist die mittels Gl. 2.62 ermittelte Frequenzlage des maximalen Magnetoviskosen Effektes (siehe Abb. 5.13(b)) gegen das angelegte Magnetfeld aufgetragen. Die durchgezogene Linie stellt einen Fit an die Datenpunkte mit der Funktion

$$f(B) = f_0 \sqrt{\frac{B}{B_0} - K} \quad (5.14)$$

dar. Diese ist bis auf Hinzufügung des Offsets  $f_0$  äquivalent zu Gl. 5.12. Der Offset  $f_0$  kann durch die Tatsache erklärt werden, dass neben dem wirkenden Drehmoment auch die thermisch induzierte Brownsche Relaxation mit Frequenz  $f_B$  zu einer Rückstellung der Momente beiträgt. Die effektive Frequenz ergibt sich als Summe der Einzelfrequenzen. Die sehr gute Übereinstimmung der Fitfunktion mit den Datenpunkten ist ein weiteres Indiz für die Formstabilität der Nanostäbe. Eine feldabhängige Partikelgröße ist mit der in Gl. 5.13 verwendeten Proportionalität unvereinbar. In Abb. 5.15(b) sind Messungen der ac-Suszeptibilität ohne überlagertes Feld dargestellt. Hierbei ist neben der Néelschen Relaxation bei tiefen Temperaturen ein Maximum der Brownschen Relaxation in der Nähe von 10 Hz zu erkennen. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem aus Abb. 5.15(a) zu extrapolierenden Wert

$f_0 = 13 \text{ Hz}$  für  $B = 0 \text{ mT}$ . Leider war es aufgrund der geringen Probenmenge nicht möglich, an dieser Probe auch noch Messungen der dc-Feld-abhängigen ac-Suszeptibilität durchzuführen, um so einen direkten Vergleich des feldabhängigen Frequenzganges der beiden Phänomene zu untersuchen.

### 5.5.1 Vergleich mit konventionellen, konzentrierten Ferrofluiden

Die in Abhängigkeit der Frequenz durchgeführten Messungen können mittels der Cox-Merz Regel [59] (siehe hierzu Abschnitt 4.4) auch mit Messungen zu verschiedenen Scherraten verknüpft werden (Idealfall  $\eta(\omega) = \eta(\dot{\gamma})$ ). Damit ist ein zumindest qualitativer Vergleich der erhaltenen Daten mit Messungen des scherratenabhängigen magnetoviskosen Effektes von der Gruppe von S. Odenbach am Ferrofluid APG513a (Firma FERROFLUIDICS) möglich.

In Abb. (5.16) sind diese Messungen des magnetoviskosen Effektes der Gruppe um S. Odenbach [1] für verschiedene Scherraten abgebildet. Dieses Fluid besitzt einen Volumen-

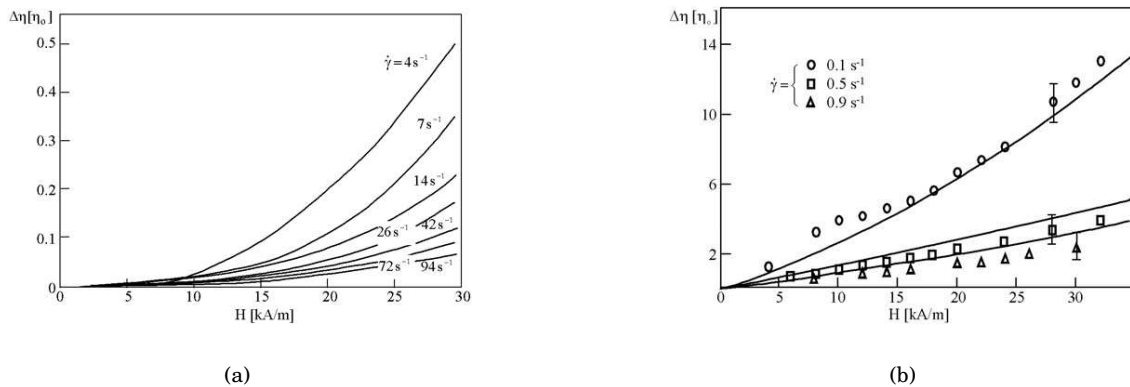


Abbildung 5.16: Magnetoviskoser Effekt des Fluides APG513a für verschiedene Scherraten. Die Konzentration des Fluides beträgt ca.  $\phi = 20 \text{ vol.-%}$  [1].

teil der magnetischen Phase von  $6,7 \text{ vol.-%}$  ([12]). Der Durchmesser der magnetischen Partikel (Magnetit) beträgt  $10 \text{ nm}$ . Eine umhüllende Surfactantschicht von  $3 \text{ nm}$  Dicke ergibt ein Gesamtvolumengehalt von ca.  $20 \text{ vol.-%}$ . Im Gegensatz zu den Messungen an der Probe SPS2 ist ein deutlich anderer Kurvenverlauf (Linkskrümmung) der magnetfeldabhängigen Viskositätsänderung sichtbar. Ursache dieses Verhaltens ist die scherraten-, konzentrations- und feldabhängige Entstehung dynamischer kettenförmiger Agglomerate. Bei steigendem Feld und geringen Scherraten führt diese Kettenbildung zu einem starken Anstieg des magnetoviskosen Effektes, ein Anstieg der Scherrate stört jedoch die Bildung der Ketten und führt schon bei relativ geringen Scherraten zu deren weitgehender Zerstörung.

Wird in [1] für Scherraten von  $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$  eine Änderung der Viskosität um einen Faktor 15 beobachtet, so fällt diese für  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$  auf Eins und strebt für steigende Scherraten rasch gegen den erwarteten Wert (d.h. ohne Kettenbildung) von wenigen Prozent. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Nanostab-Fluide zeigen einen Magnetoviskosen Effekt gleicher Größenordnung. Wie in Abb. 5.13(b) zu sehen, variiert dieser Effekt in einem, zwei Dekaden umfassenden Frequenzbereich ( $10 \text{ Hz}$ - $1 \text{ kHz}$ ) jedoch lediglich um ca.  $50 \%$ . In Abb. 5.17 ist die konzentrationsunabhängige Viskositätsänderung  $\frac{\Delta\eta}{\eta_0 \phi}$  von in [1] gezeigten Daten (Abb. 5.16) zusammen mit den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten an Nanostab-



Ferrofluiden abgebildet. Deutlich zu erkennen ist, dass die Nanostab-Ferrofluide keine aus-

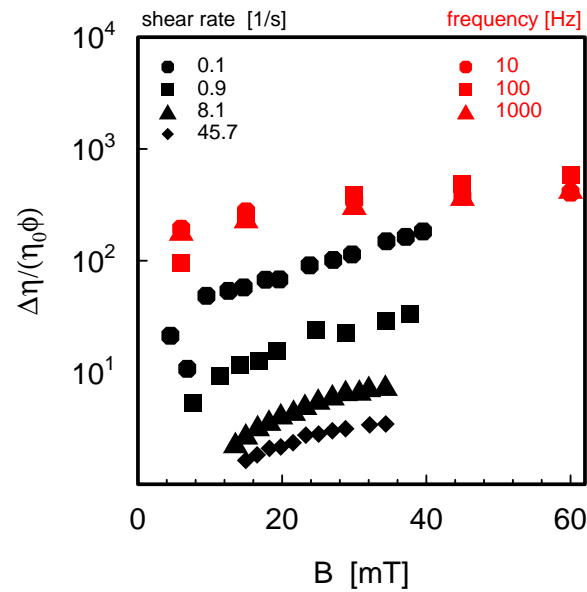


Abbildung 5.17: Magnetoviskoser Effekt der Nanostab-Ferrofluide (rot) im Vergleich zu einem kommerziellen Fluid (schwarz) [1].

geprägte Scherraten- oder Frequenzabhängigkeit besitzen. Auch die Variation des Magnetoviskosen Effektes mit dem angelegten Feld ist kleiner; insbesondere bei geringen Feldern ist eine Effektsteigerung um etwa eine Größenordnung bei kleinen und mehr als zwei Größenordnungen bei großen, technisch relevanten Scherraten zu beobachten. Ursache ist, wie zuvor gezeigt die fehlende Abhängigkeit der Kettenlänge von Scherrate und angelegtem Feld. Die Variationen des Magnetoviskosen Effektes der Nanostab-Fluide resultieren allein aus der Feld- und Scherraten-Abhängigkeit der Orientierungsverteilung der Nanostäbe.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung

Untersuchungen der magnetfeldabhängigen Viskosität konzentrierter Ferrofluide der Gruppe um Dr. Stefan Odenbach [1] zeigten eine starke Effekterhöhung gegenüber der klassischen Beschreibung von Shliomis [10, 11]. Im Bereich geringer Scherraten übertraf der gemessene Effekt die theoretischen Voraussagen um mehr als 2 Größenordnungen. Zurückführen ließ sich diese Diskrepanz auf die Existenz dynamischer Agglomerat-Ketten der nanoskalierten Magnetpartikel im Fluid, welche in der theoretischen Beschreibung nicht berücksichtigt werden. Die Abweichung von der sphärischen Partikelform bedingt einen starken Anstieg der viskosen Reibung zwischen diesen Partikeln und dem umgebenden Fluid. Orientiert man diese Agglomerat-Ketten mittels eines angelegten Magnetfeldes so wird bei gleichzeitiger Scherung des Fluides die dann stattfindende Reibung zwischen Fluid und Partikel als starker Anstieg der Viskosität detektiert. Eine Erhöhung der Scherrate führt jedoch schnell zum Zerbrechen der Agglomerate, sodass dieser Effekt für Scherraten mit technischer Relevanz nicht nutzbar ist.

Den Ansatzpunkt dieser Arbeit stellte nun gerade dieses Zerbrechen der Ketten und die damit fehlende Übertragbarkeit des Effektes in eine technische Anwendung dar. Gelingt es, die sphärischen Magnetpartikel im Ferrofluid durch starre, stabförmige Partikel zu ersetzen, könnte der Effekt für gezielte Manipulation der Viskosität unter hohen Scherraten ausgenutzt werden. In der Literatur sind zahlreiche Syntheseverfahren für stabförmige Magnetpartikel zu finden. Allen ist jedoch gemeinsam, dass die entstehenden Partikel zu groß für die Herstellung einer stabilen Dispersion sind. Aufbauend auf, in der Arbeitsgruppe geleiteten, Untersuchungen [17] wurde ein Verfahren gesucht um stabförmige Magnetpartikel herzustellen, die sich zur Synthese eines Ferrofluides eignen. Es gelang mittels eines Aerosolprozesses unter Anwesenheit eines magnetischen Feldes eine lineare Agglomeration weniger nanoskaliger Eisen-Partikel mit Durchmesser von 8-12 nm zu erzeugen. Durch eine Teilversinterung dieser Agglomerate in der Aerosolphase konnten stabile, starre *Nanostäbe* dargestellt werden. Die Größe der so entstandenen Partikel war gering genug, um eine Ferrofluidsynthese möglich erscheinen zu lassen.

Nach der erfolgreichen Synthese eines Ferrofluids auf Basis dieser magnetischen Nanostäbe konnte mittels magnetischen, rheologischen als auch direkten magnetorheologischen Messungen der erwartete Effekt gezeigt werden. Diese Fluide verfügen scherratenunabhängig über einen stark erhöhten Magnetoviskosen Effekt. Die Auswertung der durchgeführten Experimente zeigt deutlich, dass die Nanostäbe durch Erhöhung der Scherraten

nicht zerbrechen und ihre Stabilität bis in den Bereich technisch relevanter Scherraten erhalten bleibt. Auch aus wissenschaftlicher Sicht sind diese Partikel von Interesse. Es konnte gezeigt werden, dass einfache Modifikationen der klassischen Theorien [10, 11] zur Beschreibung des magnetoviskosen Verhaltens dieser Fluide ausreichend. Damit sollte eine einfache und stabile theoretische Verknüpfung der Partikelmorphologie mit den magnetorheologischen Eigenschaften der Ferrofluide möglich sein.

## 6.2 Wissenschaftliche Relevanz

Aufgrund der Konstanz der Partikelform stellen diese Fluide ein wichtiges Modellsystem für die experimentelle Verifizierung des Magnetoviskosen Effektes dar. Zur experimentellen Bestimmung des Magnetoviskosen Effektes war es bisher erforderlich, mit relativ konzentrierten Fluiden zu arbeiten, um eine notwendige Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse zu garantieren. Die daraus resultierende Abhängigkeit der Agglomeratform von Scherrate, Magnetfeld, Konzentration, Temperatur und Teilchengrößenverteilung erforderte eine extrem komplexe Beschreibung. Durch die Konstanz der Nanostäbe werden alle diese Abhängigkeiten obsolet. Es verbleiben lediglich der Einfluss der fixen Größenverteilung der Nanostäbe. Hinsichtlich des Magnetoviskosen Effektes wird der erwartete Einfluss der Scherung auf die Magnetisierung der Partikel sichtbar und aufgrund der vereinfachten theoretischen und experimentellen Randbedingungen auch auswertbar. Die Beschreibung des magnetischen und magnetoviskosen Verhaltens der Nanostab-Ferrofluide ist mittels der klassischen Standardbeschreibungen möglich, die lediglich um den Einfluss der Stabform zu erweitern sind. Dieser Einfluss ist jedoch durch Untersuchungen zu Dispersionen faserförmiger Partikel bestens untersucht und belegt.

## 6.3 Technologische Relevanz

Eine technologische Relevanz der Nanostab-Ferrofluide ergibt sich aus der Größe des Effektes sowie dessen Erreichbarkeit mittels geringer Feldstärken. Die geringe Scherratenabhängigkeit des Effektes im technisch interessanten Scherratenbereich ist eine wichtige Voraussetzung für eine praktische Nutzung der Fluide. Die lineare Abhängigkeit der Viskositätsänderung im Bereich kleiner Feldstärken sowie eine sich abzeichnende Sättigung für Felder größer 50 mT lassen eine gute Kontrolle des Magnetoviskosen Effektes zu, ohne hohe Anforderungen hinsichtlich der Homogenität der Felder zu stellen.

**Mögliche Anwendungen** bestehen für die Nanostäbe auch in schon bestehenden Systemen. Durch Dispersion weniger Promille der magnetischen Nanostäbe ist eine effektive magnetische Kontrolle der Viskosität der Trägerfluide möglich. Sie eignen sich damit zur aktiven Kontrolle der Viskosität in geschlossenen Systemen, ohne mechanisch in das System eingreifen zu müssen. Auch die zu erwartenden schnellen Schaltzeiten stellen einen Vorteil gegenüber mechanischen Systemen dar. In Anwendungen der Mikrofluidik (z.B. *Lab-on-a-Chip*) könnte ohne mechanisch bewegte Teile eine rein magnetisch zu steuernde Ventalfunktion realisiert werden.

Ein mögliches Einsatzfeld stellen Dämpfungsregler dar. Durch Änderung der Viskosität ist eine Verschiebung der Eigenfrequenz solcher Systeme und damit die Vermeidung unerwünschter Resonanzen denkbar. So könnte das Dämpfungselement aktiv auf Frequenz und Häufigkeit der Störungen reagieren und so eine stets konstante Dämpfung realisieren.

## 6.4 Ausblick

Die in dieser Arbeit geleistete Darstellung eines neuartigen Ferrofluid-Systems eröffnet neue Fragestellungen wissenschaftlicher als auch technologischer Natur. Einige der Fragen, insbesondere hinsichtlich der magnetischen und magnetoviskosen Eigenschaften konnten im Rahmen dieser Arbeit beantwortet werden. Defizite liegen nach wie vor in der aufwändigen Synthese. Neben der geringen Ausbeute liegt stets ein breites Spektrum von sphärischen Einzelpartikeln bis zu sehr langen Nanostäben vor. Eine verbesserte Synthese der Nanostäbe mit größerer Homogenität in Form und Größe und erhöhter Ausbeute ist erforderlich, um den Anforderungen hinsichtlich Menge und einfacher Charakterisierbarkeit entgegenzukommen. Untersuchungen chemischer Synthesemethoden wurden im Rahmen dieser Arbeit begonnen und werden nun in der Arbeitsgruppe systematisch fortgeführt. Diese Verfahren könnten es in Zukunft ermöglichen, Nanostäbe in größerer Menge und besserer Homogenität herzustellen. Damit wäre eine stärkere Nutzung konventioneller Analysemethoden (XRD, SAXS ...) möglich. Eine Variation der Konzentration nebst einer Methode zu deren genauerer Bestimmung stehen noch aus, sodass der Einfluss des Feststoffgehaltes sowie der interpartikulären Wechselwirkungen bisher nicht untersucht sind. Deren Einfluss sollte mit einer steigenden Konzentration der Fluide Bedeutung erlangen.

Die magnetischen Charakterisierungen (ac-Suszeptibilitätsmessungen) an konventionellen Ferrofluiden können weitere experimentelle Daten zur feldabhängigen Kettenlänge liefern. Die direkte Messung des scherratenabhängigen Magnetoviskosen Effektes an Nanostab-Ferrofluiden konnte in dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Neben der direkten Vergleichbarkeit dieser Daten mit der veröffentlichten Literatur wäre damit eine Untersuchung der Gültigkeit der Cox-Merz Regel für diese Fluide möglich. Hierzu ist auch eine theoretische Beschreibung der *squeeze flow*-Experimente im beschriebenen PAV-Viskosimeter notwendig. Das dabei beobachtete resonante Verhalten der Nanostab-Ferrofluide könnte weitere wichtige Informationen über die Fluide liefern. In diesem Zusammenhang ist auch eine theoretische sowie experimentelle Untersuchung der scherratenabhängigen Magnetisierung der Fluide notwendig. Mit deren Ergebnis sollte eine vollständige Beschreibung des Magnetoviskosen Effektes dieser Fluide mittels der Shliomis-Theorie möglich sein.



## Anhang A

# Remanenz ausgerichteter, eingefrorener Ferrofluide

Befindet sich ein Ferrofluid in einem feldfreien Raum, so sind die Partikelmomente statistisch verteilt. Durchsetzt man das Fluid mit einem magnetischen Feld, so nimmt die Verteilung der Momente eine feldabhängige, anisotrope Form an. Die Dichte der Momente in einem Raumwinkelement wird nun mit einem Boltzmann-Faktor  $e^{-E_z/(k_B T)}$  gewichtet.  $E_z$  bezeichnet die winkelabhängige Zeeman-Energie des magnetischen Momentes im angelegten Feld. Zur Beschreibung der Orientierungsverteilung wird die Orientierungsverteilungsfunktion  $f$  verwendet. Sie weist jedem Raumwinkelement die Anzahl der darin enthaltenen Momente zu.  $\Theta$  bezeichnet im folgenden den Winkel zwischen der Richtung des Magnetfeldes und der magnetischen Orientierung der Partikel. Für  $H = 0$  muss die Orientierungsverteilungsfunktion  $f$  in jedem Raumwinkelement gleich sein und die Normierungsbedingung  $\int_0^\pi f(\Theta) d\Theta = N$  erfüllen ( $N$ : Anzahl der Elementar-Momente). Unter Beachtung der Rotationssymmetrie um die Richtung von  $\vec{H}$  ergibt sich für  $H = 0$  folgende Orientierungsverteilungsfunktion  $f_0$  (vergl: [29] S. 56ff):

$$f(\Theta) = \frac{N}{2} \sin \Theta. \quad (\text{A.1})$$

Legt man nun ein Feld  $H$  in z-Richtung ( $\Theta = 0$ ) an, so führt die Zeeman-Energie  $E_Z = -\mu_0 m H \cos \Theta$  zu folgender Verteilung der Momente (siehe ebenfalls [29] S. 56ff)

$$\begin{aligned} f(\Theta) &= \frac{N}{2} \exp\left(-\frac{E_Z}{k_B T}\right) \sin \Theta \\ &= \frac{N}{2} e^{\xi \cos \Theta} \sin \Theta, \\ \xi &= \frac{\mu_0 m H}{k_B T}. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Nun berechnet man die Magnetisierung  $M_z$  der Probe in z-Richtung. Hierzu wird die mit  $f$  gewichtete z-Komponente aller Momente aufaddiert und auf das gesamt magnetische Moment normiert. Man erhält nach kurzer Rechnung die bekannte Langevin-Funktion:

$$m_z = \frac{\int_0^\pi f(\Theta) m \cos \Theta d\Theta}{\int_0^\pi f(\Theta) d\Theta}, \quad (\text{A.3})$$

$$M_z = \frac{1}{V} m_z, \quad M_S = \frac{1}{V} m, \quad (\text{A.4})$$

$$M_z = M_S L(\xi),$$

$$L(\xi) = \coth \xi - \frac{1}{\xi}.$$

Richtet man die Partikel in einem Ferrofluid mit einem Feld  $H_{align}$  aus und friert das Fluid unter bestehendem Feld ein (Gefriertemperatur  $T_m$ ) so wird die Orientierung der Partikelmomente durch  $f(\Theta)|_{T_m}$  beschrieben:

$$f(\Theta)|_{T_m} = \frac{N}{2} \exp\left(-\frac{\mu_0 m H_{align}}{k_B T_m}\right) \sin \Theta. \quad (\text{A.5})$$

Im Falle hartmagnetischer Nanostäbe bleibt  $f(\Theta)|_{T_m}$  im eingefrorenen Zustand auch nach Ausschalten von  $H_{align}$  erhalten, da die Momente mit den eingefrorenen Partikelorientierungen fest verbunden sind. Der so konservierte Probenzustand kann nun in Abwesenheit von  $H_{align}$  untersucht werden. Sättigt man die eingefrorene Probe in eine beliebige Richtung, so werden alle Momente in die neue Feldrichtung orientiert. Fährt man nun das Feld langsam auf Null zurück, so relaxieren die Momente aufgrund der Formanisotropie in Richtung der beim Einfrieren festgelegten Partikelachsen. Aufgrund der  $\cos^2 \Theta$ -Symmetrie des Potentials liegt das nächste Minimum der Formanisotropie im Halbraum  $\leq \pi/2$  um die neue Feldrichtung. Alle Momente befinden sich nun in dem durch die Feldrichtung definierten positiven Halbraum des Orientierungsraumes. Es verbleibt somit nach Ausschalten dieses Feldes eine Restmagnetisierung. Diese entspricht formal der Remanenz ferromagnetischer Körper. Die Remanenz in z-Richtung erhält man durch Berechnung der Magnetisierung in z-Richtung wobei in Gl. A.3:

$$M_z = \frac{1}{V} \frac{\int_0^\pi f(\Theta) \cos \Theta d\Theta}{\int_0^\pi f(\Theta) d\Theta}$$

die durch das Einfrieren im Feld  $H_{align}$  festgelegte Orientierungsverteilung  $f(\Theta)|_{T_m}$  einzusetzen ist. Durch Ersetzung des Richtungskosinus im Zähler durch dessen Betrag wird der Tatsache Rechnung getragen, dass nach der vorhergegangenen Sättigung die Partikelmomente in den Halbraum  $\Theta \leq \pi/2$  relaxiert sind. Die Lösung der Gleichung

$$M_z^{Rem} = \frac{1}{V} \frac{\int_0^\pi f(\Theta)|_{T_m} |\cos \Theta| d\Theta}{\int_0^\pi f(\Theta)|_{T_m} d\Theta} \quad (\text{A.6})$$

ergibt

$$M_z^{Rem} = M_s \left( 1 + \frac{1}{\xi^* \sinh \xi^*} - \frac{\coth \xi^*}{\xi^*} \right) \quad (\text{A.7})$$



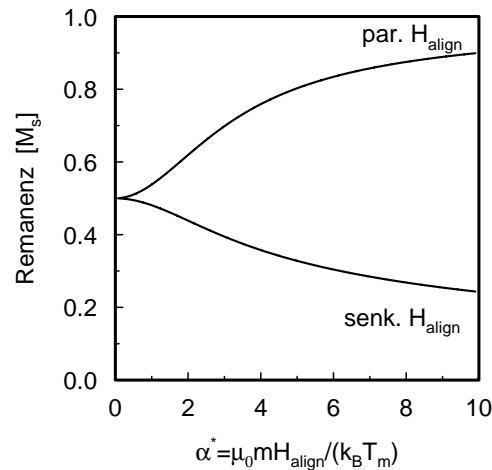


Abbildung A.1: Theoretische Ergebnisse für die Remanenz einer im Feld eingefrorenen Ferrofluidprobe bei Messung parallel und senkrecht zur aufgeprägten Vorzugsrichtung.

mit

$$\xi^* = \frac{\mu_0 m H}{k_B T_m}.$$

Sättigt man die Probe senkrecht zur z-Achse erhält man die Remanenz  $M_{\perp}^{Rem}$  wiederum durch Projektion der Moment-Orientierungen auf die neue Feldrichtung. Dies ist zu erreichen, indem in Gl. A.6 der Richtungskosinus durch  $\sin \Theta$  ersetzt wird. Man erhält

$$M_{\perp}^{Rem} = \frac{1}{V} \frac{\int_0^{\pi} f(\Theta)|_{T_m} \sin \Theta d\Theta}{\int_0^{\pi} f(\Theta)|_{T_m} d\Theta}, \quad (\text{A.8})$$

welche sich nur numerisch als Funktion vom ausrichtenden Feld  $H$  auswerten lässt. In Abb. A.1 sind die Remanenzen  $m_z^{Rem}$  und  $m_{\perp}^{Rem}$  in Abhängigkeit von  $\xi^*$  aufgetragen. Mit steigendem Feld strebt  $M_z^{Rem}$  gegen  $M_s$  und  $M_{\perp}^{Rem}$  geht gegen Null.



## Anhang B

# Theoretische Modellierung des PAV-Viskosimeters

### B.1 Scherratenabhängige Magnetisierung der Ferrofluide

Zur Bestimmung des Magnetoviskosen Effektes nach [11]

$$\Delta\eta = \frac{1}{4}\phi M_0 \mu_0 H \tau_{\perp} \quad (\text{B.1})$$

ist neben der Konzentration  $\phi$  des Fluides besonders die Kenntnis des Verlaufs der Magnetisierung  $M_0$  sowie der Relaxationszeit  $\tau_{\perp}$  erforderlich. Während die Relaxationszeit der Partikel lediglich von Temperatur und Feldstärke abhängt, zeigt die Magnetisierung  $M_0$  der Fluide aufgrund der Stabform der magnetischen Partikel zusätzlich einen Einfluss der Scherrate. Dieser Sachverhalt soll im Folgenden näher beleuchtet werden.

(B.2)

Wird ein ruhendes Ferrofluid einem konstanten Magnetfeld ausgesetzt, so folgt dessen Magnetisierung dem von der Langevinfunktion vorhergesagten Verlauf:

$$L(\xi) = \frac{m_z}{m} = \coth(\xi) - \frac{1}{\xi}, \quad (\text{B.3})$$
$$\xi = \frac{\mu_0 m H}{k_B T}.$$

Dieser Zusammenhang gilt für beliebige Formen der magnetischen Partikel. Setzt man das Fluid jedoch gleichzeitig einer Scherung und einem Magnetfeld aus, so führt das gleichzeitige Angreifen magnetischer und mechanischer Drehmomente zu einem veränderten Verlauf der Magnetisierung. Bedingung hierfür ist eine feste Kopplung der Partikelmagnetisierung an dessen räumliche Orientierung. Der Einfluss einer Scherung auf die Orientierungsverteilung von Rotationsellipsoiden wird in [67, 22] untersucht. Für allgemeine Scherungen ist zu beachten, dass der Einfluss der Scherung auf die Partikelorientierung sowohl ort- als auch orientierungsraumabhängig ist. Dies bedeutet, dass abhängig von der Position im Fluid eine

veränderliche Orientierungsfunktion  $f_S(\Theta)$  der Partikelmomente vorliegt. Im Falle magnetisierter Partikel führt die Integration der auf die Feldrichtung projizierten Partikelmomente zu einer örtlich inhomogenen Magnetisierung der Fluide. Für einige Flussgeometrien (z.B. *extensional flow* und der äquivalent zu beschreibende *squeeze flow*) liegt eine ortsunabhängige Verteilung der Partikelorientierungen vor. Dies bedingt im Falle magnetischer Flüssigkeiten eine homogene Magnetisierung. Damit verbunden ist ein ebenfalls homogener Magnetoviskoser Effekt.

Ein *squeeze flow* lässt sich realisieren, indem eine Flüssigkeit zwischen zwei sich mit konstanter Geschwindigkeit nähernden Platten gebracht wird. Nach [22] lässt sich das Geschwindigkeitsfeld  $\vec{u}$  eines solchen Fluides bei Kompression in  $x_3$ -Richtung wie folgt beschreiben.

$$\begin{aligned} u_1 &= -\frac{1}{2}G x_1, \\ u_2 &= -\frac{1}{2}G x_2, \\ u_3 &= G x_3, \\ G &< 0. \end{aligned} \tag{B.4}$$

Mit  $G > 0$  wird der Fall des *extensional flow* beschrieben. Die Orientierungsverteilungsfunktion  $f_S(\Theta)$  ergibt sich ebenfalls nach [22] zu:

$$f_S(\Theta) \sim \exp\left(\frac{3}{4}\lambda \cos^2 \Theta\right). \tag{B.5}$$

Die Konstante  $\lambda$  ist ein Maß für die Scherung und lässt sich mit dem Rotationsviskositätskoeffizienten  $D_n$  (siehe Abschnitt 2.10) schreiben als:

$$\lambda = \frac{B G}{D_n}, \tag{B.6}$$

$$B = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}, \tag{B.7}$$

$$D_n = \frac{D_s}{\delta_n},$$

$$D_s = \frac{k_B T}{6 \eta V}.$$

Multipliziert man die scherabhängige Orientierungsverteilungsfunktion  $f_S(\Theta)$  mit der magnetfeldabhängigen Orientierungsverteilungsfunktion  $f(\Theta)$  (siehe auch Anhang A)

$$\begin{aligned} f(\Theta) &\sim \exp(\xi \cos \Theta), \\ \xi &= \frac{\mu_0 m H}{k_B T}. \end{aligned} \tag{B.8}$$

so erhält man nach [66] eine feld- und scherratenabhängige Verteilungsfunktion der magnetischen Momente.

Diese ermöglicht im Falle eines stationären *squeeze flows* die Bestimmung einer ebenfalls feld- und scherratenabhängigen Magnetisierung des Ferrofluides.

In Abb. B.1 ist der Einfluss einer Scherung auf die Magnetisierung eines Nanostab-Ferrofluides abgebildet. Neben der Langevin-Funktion für das ruhende Fluid (schwarz) ist

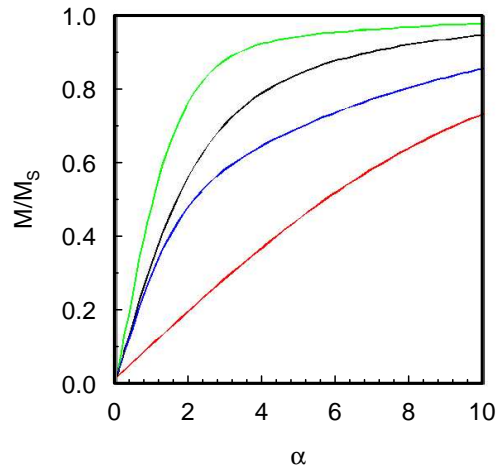


Abbildung B.1: Magnetisierung eines ruhenden Fluides (schwarz) sowie eines gescherten Fluides: *squeeze flow*  $\lambda = -4$  (rot), *extensional flow*  $\lambda = 4$  (grün) und Mittelwert aus *squeeze flow* und *extensional flow*  $\lambda = \pm 4$  (blau).

der Einfluss eines *squeeze flow* mit  $\lambda = -4$  (rot) sowie eines *extensional flow* mit  $\lambda = 4$  (grün) dargestellt. Die im PAV-Viskosimeter stattfindende stetige Abfolge von *squeeze flow* und anschliessendem *extensional flow* könnte vereinfachend als Mittelung der beiden Kurven von *squeeze flow* und *extensional flow* dargestellt werden (blau). Interessanterweise führt diese Mittelung nicht zum Verschwinden des Effektes (siehe Abb. B.1). Für kleine Felder  $\alpha \ll 1$  ergibt sich ein Anstieg der Magnetisierung. Für  $\alpha > 1$  erhält man eine Minderung der Magnetisierung gegenüber dem ruhenden Fluid wie in Abb. B.1 deutlich zu erkennen ist. In Abbildung B.2 ist für ein Feld ( $\alpha = 3$ ) das Verhältnis dieser scherratenabhängigen, durch Mittelung entstandenen, Magnetisierung zu der scherratenunabhängigen Langevin-Magnetisierung  $M_s L(\alpha)$  dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die starke Abnahme der Magnetisierung mit steigender Scherrate.

## B.2 Ansatz zur theoretischen Beschreibung des PAV-Viskosimeters

Prinzipiell ermöglichen die in Abschnitt B.1 hergeleiteten Zusammenhänge die Beschreibung des Magnetoviskosen Effektes in einem stationären *squeeze flow*. Dass die darin eingeführte Korrektur der in [11] hergeleiteten Beschreibung des Magnetoviskosen Effektes im Falle der Nanostab-Ferrofluide notwendig ist, wurde in Abschnitt 5.5 gezeigt. Die scherratenunabhängige Beschreibung der Magnetisierung durch die Langevin-Funktion führt zum Widerspruch einer mit der Anregungsfrequenz abnehmenden Partikelgröße bei gleichzeitig konstantem Partikelaspekt. Durch Annahme einer scherratenabhängigen Magnetisierung kann dieser Widerspruch erklärt werden. Tendenziell zeigt sich in B.1, dass bei Messung des Magnetoviskosen Effektes mittels des PAV-Viskosimeters eine mit steigender Anregungsfrequenz fallende (bei konstantem Feld) Magnetisierung auftreten kann. Ob die in B.1 vorgestellten Überlegungen jedoch eine Beschreibung der erhaltenen Daten erlauben, ist noch zu zeigen. Denn bei Übertragung auf das im PAV-Viskosimeter angewendete Verfahren ergeben sich einige grundlegende Probleme.

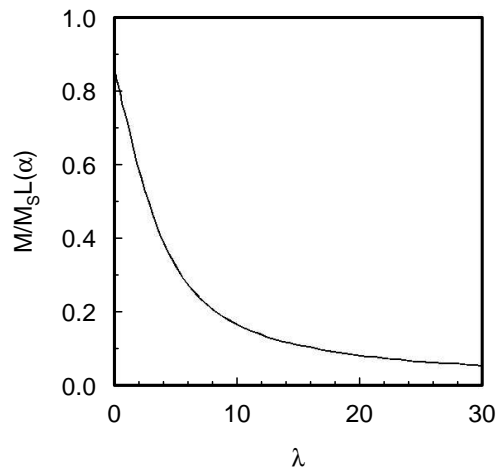


Abbildung B.2: Scherabhängigkeit der Magnetisierung: Dargestellt als Quotient aus der Magnetisierung im gescherten Fluid zu der des ruhenden Fluides. Der dimensionslose Feldparameter  $\alpha$  beträgt 3.

- Im PAV-Viskosimeter liegt kein stationärer *squeeze flow* vor. Die periodische Bewegung der Membran erzeugt eine schnelle Abfolge von *squeeze flow* ( $G < 0$ ) und *extensional flow* ( $G > 0$ ) Phasen. Die sinusoidale Variation des Parameters  $G$  erzeugt eine ebenfalls zeitabhängige Magnetisierung des Fluids. Zur Bestimmung des Magnetoviskosen Effektes ist somit eine Mittelung über die Schwingungsperiode nötig (siehe Abb. B.1).
- Schwerer wiegt noch die Tatsache, dass bei Frequenzen im Bereich oder gar oberhalb der Relaxationsfrequenz nicht davon ausgegangen werden kann, dass sich das System in einem Gleichgewichtszustand befindet. Vor allem ist beim Wechsel der Bewegungsrichtung nicht zu erwarten, dass das System in den scherungsfreien Zustand relaxieren kann.
- Das Geschwindigkeitsfeld B.4 beinhaltet implizit das Vorliegen einer vollständigen *slip*-Randbedingung zwischen Fluid und umgebenden Container. Davon kann im realen Experiment, insbesondere aufgrund der geringen Höhe der Kavität, nicht ausgegangen werden. Der Einfluss einer haftenden Randschicht sowie eines veränderten Geschwindigkeitsprofils ist in der Theorie nicht berücksichtigt. Eine zusätzlich entstehende Abhängigkeit der radialen Geschwindigkeit von der  $x_3$ -Position würde eine weitere Scherung des Fluides erzeugen.

Es bleibt zu zeigen, ob trotz dieser Probleme eine theoretische Beschreibung des Magnetoviskosen Effektes im PAV-Viskosimeter mittels den in diesem Abschnitt B.1 gezeigten Überlegungen möglich ist. Unabhängige Messung der feldabhängigen Relaxationsfrequenz (siehe 2.10.2, 5.3) können dazu beitragen, diese Frage zu beantworten. Eine direkte Bestimmung der scherraten- und feldabhängigen Magnetisierung im PAV-Viskosimeter als direkte Messmethode zur Bestimmung der scherratenabhängigen Magnetisierung ist leider im momentanen Aufbau nicht vorgesehen.

# Literaturverzeichnis

- [1] ODENBACH, Stefan: Recent progress in magnetic fluid research. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004), S. R1135–R1150
- [2] RESKE, J. ; HERLACH, D.M. ; KEUSER, F. ; MAIER, K. ; PLATZEK, D.: Evidence for the Existence of Long-Range Magnetic Ordering in a Liquid Undercooled Metal. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), S. 737
- [3] BUSCH, G. ; GÜNTHERODT, H.-J.: Ferromagnetic order in a liquid metal. In: *Phys. Lett. A* 27 (1968), S. 110–111
- [4] PAULSEN, N. ; WHEATLEY, J. C.: Evidence for electronic ferromagnetism in superfluid  $^3\text{He-A}$ . In: *Phys. Rev. Lett.* 40 (1978), S. 557–561
- [5] *Specialty Audio Ferrofluids*. [www.ferrotec.com/pdfs/specialtyaudio.pdf](http://www.ferrotec.com/pdfs/specialtyaudio.pdf), 2004
- [6] HILGER, I. ; ANDRÁ, W. ; BÄHRING, R. ; DAUM, A. ; GROSSER, C. ; HERGT, R. ; KAISER, W. A.: Evaluation of temperature increase with different amounts of magnetite in liver tissue samples. In: *Investigative Radiology* 32 (1997), S. 705–712
- [7] LÜBBE, A. S. ; ALEXIOU, C. ; BERGEMANN, C.: Clinical Applications of Magnetic Drug Targeting. In: *Journal of Surgical Research* 95 (2001), S. 200–206
- [8] PAPEL, S. S.: *U.S. Patent No. 3215572*. 1965
- [9] ROSENSWEIG, R. E. ; KAISER, R. ; MISKOLCZY, G.: Viscosity of magnetic fluid in a magnetic field. In: *J. Colloid Interface Sci.* 29 (1969), S. 680
- [10] SHLIOMIS, M. I.: Effective Viscosity of Magnetic Suspensions. In: *Soviet Physics JETP* 34 (1972), Juni, Nr. 6, S. 1291–1294
- [11] MARTSENYUK, M. A. ; RAIKHER, Yu. L. ; SHLIOMIS, M. I.: On the kinetics of magnetization of suspensions of ferromagnetic particles. In: *Sov. Phys.-JETP* 38 (1974), Februar, Nr. 2, S. 413–416
- [12] ZUBAREV, A. Y. ; ODENBACH, S. ; FLEISCHER, J.: Rheological properties of dense ferrofluids. Effect of chainlike aggregates. In: *JMMM* 252 (2002), S. 241–243
- [13] ZUBAREV, A. Y. ; ISKAKOVA, L. Y.: Effect of chainlike aggregates on dynamical properties of magnetic liquids. In: *Physical Review E* 61 (2000), Nr. 5, S. 5415–5421
- [14] KANTOROVICH, Sofia ; IVANOV, Alexey O.: Formation of chain aggregates in magnetic fluids: an influence of polydispersity. In: *JMMM* 252 (2002), S. 244–246

- [15] BUTTER, K. ; BOMANS, P. H. H. ; FREDERIK, P. M. ; VROEGE, G. J. ; PHILIPSE, A. P.: Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy. In: *Nature Materials* 2 (2003), Februar, S. 88–91
- [16] BUTTER, K. ; BOMANS, P. H. H. ; FREDERIK, P. M. ; VROEGE, G. J. ; PHILIPSE, A. P.: Direct observation of dipolar chains in ferrofluids in zero field using cryogenic electron microscopy. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003), S. S1451
- [17] WOLF, Helmut: *Strukturbildung ferromagnetischer Aerosoldeposite aus Eisen- oder Cobalt-Nanopartikeln im äußeren Magnetfeld*, Universität des Saarlandes, Diss., 2003
- [18] AHARONI, Amikam: *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. 2nd. Oxford Science Publications, 2000 (International Series of Monographs on Physics)
- [19] FLIESSBACH, Thorsten: *Statistische Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, 1995
- [20] KNELLER, E.: *Ferromagnetismus*. Springer, 1962
- [21] SKOMSKI, R.: Nanomagnetism. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003), S. R841–R896
- [22] BRENNER, Howard: Rheology of a dilute suspension of axisymmetric brownian particles. In: *Int. J. Multiphase Flow* 1 (1974), S. 195–341
- [23] STONER, E. C. ; WOHLFARTH, E. P.: A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 27 (1991), Nr. 4, S. 3475–3518
- [24] PAINE, T. O. ; MENDELSON, L. I. ; LUBORSKY, F. E.: Effect of shape anisotropy on the coercive force of elongated Single-Magnetic-Domain iron particles. In: *Physical Review* 100 (1955), Nr. 4, S. 1055–1059
- [25] JACOBS, I. S. ; BEAN, C. P.: An Approach to Elongated Fine-Particle Magnets. In: *Physical Review* 100 (1955), Nr. 4, S. 1060–1067
- [26] OSBORN, J. A.: Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid. In: *Physical Review* 67 (1945), Nr. 11+12, S. 351–357
- [27] NÉEL, Louis: Thermoremanent Magnetization of Fine Powders. In: *Rev. Mod. Phys.* 25 (1953), S. 293–295
- [28] BROWN JR., William F.: Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle. In: *Physical Review* 130 (1963), S. 1677–1686
- [29] ROSENSWEIG, R. E.: *Ferrohydrodynamics*. Dover, 1985
- [30] FANNIN, P. C.: Magnetic spectroscopy as an aide in understanding magnetic fluids. In: *JMMM* 252 (2002), S. 59–64
- [31] ILLG, Patrick ; KRÖGER, Martin: Magnetization dynamics, rheology, and an effective description of ferromagnetic units in dilute suspension. In: *Phys. Rev. E* 66 (2002), S. 021501
- [32] ILLG, Patrick ; KRÖGER, Martin: Erratum: Magnetization dynamics, rheology, and an effective description of ferromagnetic units in dilute suspension [Phys. Rev. E 66, 021501 (2002)]. In: *Phys. Rev. E* 67 (2003), S. 049901(E)



- [33] WALDRON, J. T. ; KALMYKOV, Y. P. ; COFFEY, W. T.: Rotational Brownian motion and dielectric relaxation of polar molecules subjected to a constant bias field: Exact solution. In: *Physical Review E* 49 (1994), Nr. 5, S. 3976–3989
- [34] COFFEY, W. T.: Inertial effects in the complex magnetic susceptibility of a ferrofluid in the presence of a dc bias field. In: *JMMM* 164 (1996), S. 133–142
- [35] DEBYE, P.: *Polar Molecules*. New York : Dover, 1945
- [36] COLE, K. ; COLE, R.: Dispersion and absorption in dielectrics. In: *Journal of chemical Physics* 9 (1941), S. 341
- [37] PEVZNER, Boris: *Transport and Dielectric Properties of Thin Fullerene (C60) Films*. <http://www.godunov.com/Thesis/>, Department of Electrical Engineering and Computer Science; MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Diplomarbeit, Dezember 1995
- [38] ZHU, X. ; BIRNINGER, R. ; HERR, U. ; GLEITER, H.: X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials. In: *Physical Review B* 35 (1987), Nr. 17, S. 9085–9090
- [39] PARDAVI-HORVATH, M. ; TAKACS, L.: Magnetic Nanocomposites by Reaction Milling. In: *Scripta Met. Mater* 33 (1995), S. 1731–1740
- [40] MICHELS, A. ; KRILL, C.E. ; NATTER, H. ; BIRNINGER, R.: Grain-growth kinetics in nanocrystalline iron prepared by ball milling. In: H. WEILAND (Hrsg.): *Grain Growth in Polycrystalline Materials II*. TMS, Warrendale, PA, 1998, S. 449–454
- [41] SMITH, T. W. ; WYCHICK, D.: Colloidal iron dispersions prepared via the polymer-catalyzed decomposition of iron pentacarbonyl. In: *J. Phys. Chem.* 84 (1980), S. 1621–1629
- [42] HOFMEISTER, H. ; HUISKEN, F. ; KOHN, B.: Filamentary iron nanostructures from laser-induced pyrolysis of iron pentacarbonyl and ethylene mixtures. In: *Applied Physics A* 72 (2001), S. 7–11
- [43] ZHANG, L. ; MANTHIRAM, A.: Chemical synthesis, microstructure, and magnetic properties of chains composed of ultrafine Fe-Co-B particles. In: *J. Appl. Phys.* 80 (1996), Nr. 8, S. 4534–4540
- [44] WELLS, S. ; CHARLES, S. W. ; MORUP, S. ; LINDEROTH, S. ; WONTERGHEM, J. van ; LARSEN, J. ; MADSEN, M. B.: A study of Fe-B and Fe-Co-B alloy particles produced by reduction with borohydride. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 1 (1989), S. 8199–8208
- [45] CHAUDRET, Bruno: *Chemical synthesis of magnetic metal nanoparticles*. Abstract: Summer School Magnetism of Nanostructured Systems and Hybrid Structures, . – <http://lab-neel.grenoble.cnrs.fr/euronanomag/2003-brasov/abs/chaudret-abs.pdf>
- [46] RAMAYE, Y. ; NEVEU, S. ; CABUIL, V.: Ferrofluids from prism-like nanoparticles. In: *JMMM* 289 (2005), S. 20–31
- [47] VAYSSIERES, L. ; RABENBERG, L. ; MANTHIRAM, A.: Aqueous chemical route to ferromagnetic 3-d arrays of iron nanorods. In: *Nano Letters* 2 (2002), Nr. 12, S. 1393–1395

- [48] MALOW, T. R. ; KOCH, C. C.: Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition. In: *Acta mater.* 45 (1997), Nr. 5, S. 2177–2186
- [49] HAHN, H. ; AVERBACK, R. S.: The production of nanocrystalline powders by magnetron sputtering. In: *Journal of Applied Physics* 67 (1990), Nr. 2, S. 1113–1115
- [50] HAAS, Volker: *Aufbau eines Aerosolreaktors und Herstellung nanostrukturierter Materialien auf dem Aerosolwege*, Universität des Saarlandes, Diss., 1996
- [51] PAPEL, S. S.: *Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles*. U.S. Patent 3215572, 1965
- [52] GLEITER, H.: Nanostructured materials: state of the art and perspectives. In: *Nanostructured Materials* 6 (1995), Nr. 1-4, S. 3–14
- [53] FRIEDLANDER, S. K.: *Smoke, Dust and Haze*. 2nd. Oxford, 2000
- [54] HINDS, W.: *Aerosol Technology*. Wiley, 1998
- [55] WILKE, K.-Th.: *Kristallzüchtung*. Berlin : VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1973
- [56] HABERKORN, R.: *Erl-Ray Programme zur Interpretation von Röntgenbeugungsdiagrammen*. Dudweiler, 1998
- [57] KRILL, C.E. ; BIRNINGER, R.: Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis. In: *PHILOSOPHICAL MAGAZINE A* 77 (1998), Nr. 3, S. 621–640
- [58] HUKKE, B. ; LÜCKE, M.: Magnetization of concentrated polydisperse ferrofluids: Cluster expansion. In: *Phys. Rev. E* 67 (2003), Nr. 5, S. 051403
- [59] COX, W. P. ; MERZ, E. H.: Correlation of dynamic and steady viscosities. In: *J. Polym. Sci.* 28 (1958), S. 619–622
- [60] CHAE, B. S. ; LANE, A. M. ; WIEST, J. M.: On the Cox-Merz rule for magnetic dispersions. In: *Rheol. Acta* 40 (2001), S. 599–602
- [61] HOCHSTEIN, Bernhard: *Rheologie von Kugel- und Fasersuspensionen mit viskoelastischen Matrixflüssigkeiten*, Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule), Diss., 1997
- [62] TADMOR, R. ; ROSENSWEIG, R. E. ; FREY, J. ; KLEIN, J.: Resolving the puzzle of ferrofluid dispersants. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 9117–9120
- [63] GANS, B. J. ; BLOM, C. ; PHILIPSE, A. P. ; MELLEMA, J.: Linear viscosity of an inverse ferrofluid. In: *Phys. Rev. E* 60 (1999), Nr. 4, S. 4518–4527
- [64] BUTTER, K. ; A. HOELL, A. ; WIEDENMANN, A. ; PETUKHOV, A. V. ; VROEGE, G.-J.: Small-angle neutron and X-ray scattering of dispersions of oleic-acid-coated magnetic iron particles. In: *J. Appl. Cryst.* 37 (2004), S. 847–856
- [65] MÜLLER, H. W. ; LIU, M.: Structure of ferrofluid dynamics. In: *Phys. Rev. E* 64 (2001), S. 061405

- [66] ODENBACH, S. ; MÜLLER, H. W.: Stationary off-equilibrium magnetization in ferrofluids under vortical and elongational flow. In: *Phys. Rev. Let.* 89 (2002), Nr. 3, S. 037202
- [67] BRENNER, Howard ; CONDIFF DUANE W.: Transport Mechanics in Systems of Orientable Particles. IV Convective Transport. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974), April, Nr. 1, S. 199–265



# Danksagung

Ja, nun kommt der Zeitpunkt allen Danke zu sagen, die zum Gelingen solch eines Machwerkes beigetragen haben.

Beginnen möchte ich bei meinem Doktorvater Rainer Birringer, ohne dessen Unterstützung und Hilfe diese Arbeit nie entstanden wäre und der es mir trotz zum Teil recht magerer Zwischenergebnisse ermöglicht hat, diese Arbeit abzuschließen. Desweiteren gilt mein Dank Andreas Tschöpe, dessen Verdienst um den Zusammenhalt und das seelische Wohl der Arbeitsgruppe nicht hoch genug gelobt und geschätzt werden kann.

Herrn Jörg Schwarz ohne dessen Hilfe mein Reaktor nie das Licht der Welt erblickt hätte und auch ohne ihn nie lange genug gelebt hätte, um damit meine Proben herzustellen. Gerüchteweise läuft er immer noch (der Reaktor).

Jörg Schmauch, ohne den ich nie an den Reaktor gekommen wäre, den ich dann geopfert habe, um den Neuen zu bekommen. Er hat mir auch die fiesen Tricks am TEM gezeigt, die ich meistens direkt wieder vergessen habe. Aber es ist genug hängen geblieben, um mit den Bildern von über 150 Proben fast 6GB Speicherplatz zu füllen. Einige waren sogar so gut, dass sie zurecht in dieser Arbeit abgebildet sind.

Auch danken möchte ich Jürgen Markmann, Max Ziehmer und Stefan Monz, von denen mindestens einer immer so gesund und mutig war, dass er mit mir Laufen gehen konnte.

Daniel Michels, Patrik Zimmer und Martin Meier gebührt ein Lob für die stilvolle Umrahmung meiner endlosen Gitarrensolis im Rahmen unserer Lehrstuhlband AMM.

Mein Dank gilt auch den folgenden Personen, die zum Gelingen direkt, indirekt oder auf andere Weise beigetragen haben: Andreas Michels, Anne-Cathrine Probst, Carl Krill, Christian Graef, Christine Jörg, Dörte Junk, Frank Döbrich, Hans-Martin Sauer, Helmut Wolf, Jan Embs, Manfred Schuler, Markus Ames, Markus Thirion, Sasa Killasonia, Sonia May und nicht zuletzt Susanne Lesch. Sollte ich jemanden vergessen haben, möge er mir dies bitte verzeihen.

Nahtlos gehe ich dann über zu meiner Familie, die trotz der nagenden Ungewissheit, was so ein Physiker im richtigen Leben machen wird, immer zu mir gehalten hat.